INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

Mihail Furnică

CURS DE ANALIZE FIZICO-CHIMICE

Partea II-a

UZ INTERN

— 1976 —

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI

Facultatea de chimie şi inginerie chimică

Mihail Furnică

CURS
DE
ANALIZE FIZICO-CHIMICE

Partea II-a

Uz intern

- 1976 -

3. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZA

3.1. Generalităţi

Metodele electrochimice utilizează proprietăţile electrice şi electrochimice ale substanţelor studiate în scopul caracterizării şi dozării acestora.

Aceste metode se caracterizează prin faptul că, fie semnalul de intrare, fie cel de ieşire, eventual ambele, sînt de natură electrică: curent, tensiune, impedanţă.

Semnalele de intrare pot fi de trei feluri: curent aplicat, tensiune aplicată şi reactiv de titrare adăugat (în cazul titrărilor electrometrice).

Curentul sau tensiunea aplicate pot avea forme variate(formă de salt, liniară, neliniară, sinusoidală, pătrată, dinte de ferăstrău etc.), care se aleg în funcţie de condiţiile experimentale. Aceste forme se pot împărţi în trei categorii: simple, periodice şi compuse. In fig.3.1 sînt redate formele de excitaţie prin curent sau tensiune.

Formele compuse se obţin prin însumare, multiplicare sau diferenţierea semnalelor simple. Denumirea raţională a metodelor electrochimice se bazează, pe cît posibil, pe numele mărimii măsurate sau a mărimii definite de ecuaţia de bază folosită.

Astfel,avem metode potenţiometrice, cînd se determină potenţialul de electrod, metode amperometrice, cînd se determină intensitatea curentului, metode culometrice, cînd se determină cantitatea de electricitate etc.

Pentru a preciza şi mai mult esenţa metodei, se indică şi parametrii controlaţi în cursul determinării. Astfel, dacă parametrul controlat este tensiunea, sîntem în cazul metodelor potenţiostatice (voltostatice), iar dacă parametrul controlat este curentul, sîntem în cazul metodelor amperostatice(galvano-

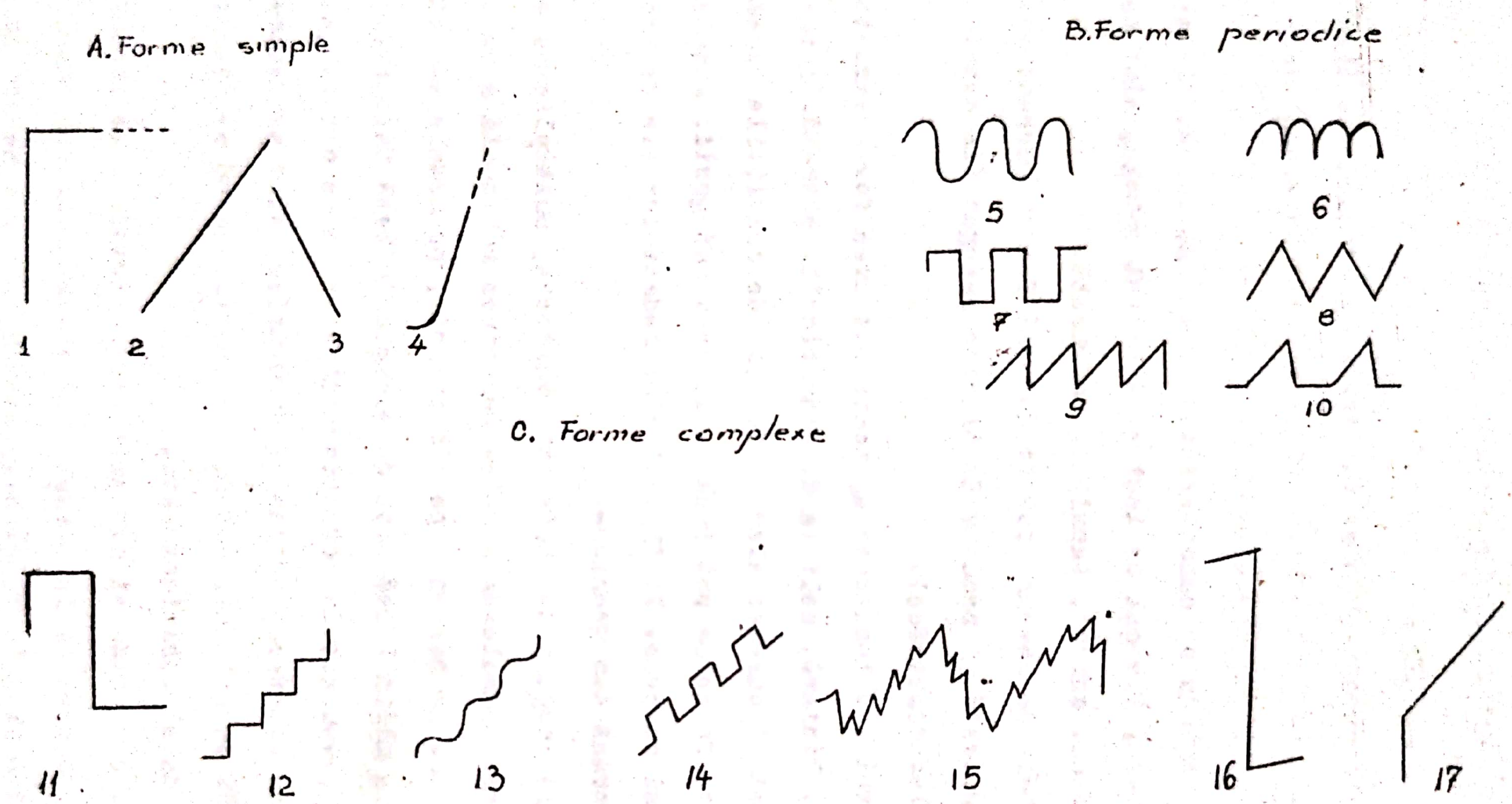


Fig.3.1. Forme de excitaţie prin curent sau tensiune (= f (timp):
1-salt; 2-liniară ascendentă; 3-liniară descendentă; 4-neliniară; 5-sinusoidală; 6-sinusoidală rectilinie; 7-dreptunghiulară; 8-triunghiulară; 9-dinte de ferestrău; 10-dinte de ferestrău cu intermitenţă; 11-salt cu inversare; 12-în trepte(linară + salt); 13-liniară + sinusoidală;14-liniară + dreptunghiulară; 15-modulată; 16-liniară + salt cu inversiune; 17-salt + liniară.

statice.

Titrările electrometrice se denumesc după procedeul folosit pentru detectarea punctului final al titrării, de exemplu, titrare potențiometrică, amperometrică etc.

Clasificarea rațională a metodelor electrochimice se face, avînd în vedere doi parametri: modul de transport al materiei în soluție și felul și forma semnalului de intrare, care la rîndul lui, determină natura și forma semnalului de ieșire, - precum și aspectele teoretice și experimentale ale metodei.

Modul de transport al materiei în soluție poate realiza un regim staționar sau nestaționar și concomitent determină măsura în care au loc reacțiile electrochimice, precum și aspectul teoretic al interpretării.

Procesul staționar se caracterizează prin faptul că gradientul de concentrație în soluție are o valoare constantă. Această condiție se realizează prin refacerea concentrației modificate în urma procesului de electroliză, fie prin transportul speciei electroactive prin convecție (agitarea soluției), fie prin difuziune, în cazul unui electrod mic, cufundat într-o soluție cu volum mare.

Procesul nestaționar se caracterizează prin faptul că gradientul de concentrație variază cu timpul și, de asemenea, curentul și potențialul de electrod sînt funcție de timp.

In cazul în care predomină convecția și difuziunea, reacțiile electrochimice cu un grad de avansare înaintat determină caracterul principal al metodei.

Dacă singurul mod de transport al materiei în soluție este migrația, reacțiile cu transfer de electroni nu au loc în măsură semnificativă, efectul lor fiind neglijabil.

Ținînd seama de aceste criterii, metodele electrochimice, cele mai importante, pot fi clasificate în grupele redate în ta-

belul 3.1.

Clasificarea metodelor electrochimice Tabelul 3.1

Mărimea controlată	Mărimea măsurată	Caracteristici experimentale	Denumirea metodei
I. Metode bazate pe reacții electrochimice			
A. Curent electrolitic zero			
-	E		Potențiometrie directă (la curent zero)
-	E = f(volum titrant)	un electrol indicator	Titrare potențiometrică la curent zero
B. Curentul electrolitic are o valoare limitată			
1. Metode în regim staționar (Transportul materiei prin convecție și difuziune, soluție agitată).			
E	i = f(E)		Voltametrie
E	i = f(volum titrant)	un electrod polarizat	Titrare amperometrică
ΔE (U)	i = f(volum titrant)	doi electrozi polarizați	Titrare biamperometrică
E	greutatea	Electrod de lucru cu suprafața mare	Electrogravimetrie la potențial constant
i	greutatea depozitului	Electrod de lucru cu suprafață mare	Electrogravimetrie la curent constant
E	$Q = \int_0^t i dt$		Culometrie la potențial constant
i	$Q = it$		Culometrie la curent constant
i	E = f(volum titrant)	un electrod indicator	Titrare potențiometrică la curent constant
i	ΔE (U) =(volum titrant)	doi electrozi indicatori	Titrare bipotențiometrică cu doi electrozi polarizați.

Tabelul 3
(continuare)

Mărimea controlată	Mărimea măsurată	Caracteristici experimentale	Denumirea metodei
	(2) Metode în regim nestaționar (Transportul materiei prin difuziune, soluție neagitată).		
i	$E = f(t)$		Cronopotențiometrie
E	$i = f(E)$	Electrod picător de mercur	Polarografie
E	$i = f(\text{volum titrant})$	electrod picător de mercur	Titrare amperometrică
$E = E_i + vt$ (liniar) $v = \frac{dE}{dt}$	$i = f(E)$	electrod picător de mercur (baleiaj rapid sau multiplu)	Polarografie oscilografică
$E = E_s + E_\sim$	$i = f(E)$	electrod picător de mercur	Polarografie în curent alternativ
	II. Metode bazate pe proprietățile electrice ale soluțiilor (Transportul materiei prin migrație și polarizare dielectrică)		
	$\varkappa$	Excitare în joasă frecvență	Conductometrie
	$\varkappa = f(\text{volum titrant})$	- " -	Titrare conductometrică
	ε		Dielcometrie
	$\varkappa + \varepsilon$	Excitare în înaltă frecvență	Conductometrie în înaltă frecvență
	$\varkappa + \varepsilon = f(\text{volum titrant})$	- " -	Titrare conductometrică în înaltă frecvență

Clasificarea polarografiei în grupa metodelor nestaționare scoate în evidență faptul că timpul este un parametru de bază în

relațiile teoretice (de exemplu, ecuația lui Ilkovič).

In funcție de scopul în care sînt utilizate, metodele electrochimice se clasifică în metode de separare, în care o anumită proprietate electrică servește numai la separarea unei substanțe dintr-un amestec, și metode electrometrice, în care o proprietate electrică e utilizată pentru determinarea concentrației unor substanțe.

Baza metodelor electrometrice o constituie măsurarea mărimilor electrice pentru care sînt bine cunoscute relațiile dintre aceste mărimi și concentrația (activitatea) substanței studiate.

Metodele electrometrice se clasifică la rîndul lor, în metode directe, în care proprietatea electrică servește direct la determinarea concentrației și în metode indirecte, în care proprietatea electrică servește la determinarea sfîrșitului unei titrări.

3.2. Metode conductometrice

Metodele conductometrice se bazează pe măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor de analizat.

In funcție de frecvența curentului electric în care se efectuează măsurarea conductibilității, metodele conductometrice se clasifică în metode conductometrice în joasă frecvență (conductometrie) și metode conductometrice în înaltă frecvență ($f > 10^6$Hz) (oscilometrie).

Folosirea acestor metode în analiza chimică se bazează pe faptul că conductibilitatea electrică a soluțiilor este funcție de compoziția lor.

3.2.1. Conductometrie în joasă frecvență

3.2.1.1. Generalități

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți se datorește deplasării ionilor prin soluție sub acțiunea unei diferențe de potențial, aplicată între cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate. Ionii pozitivi se deplasează spre catod, iar cei negativi spre anod. Această mișcare ordonată a ionilor se numește migrare și constituie baza conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți.

Intensitatea curentului ce străbate soluția de electrolit este proporțională (în absența fenomenelor de polarizare a electrozilor) cu diferența de potențial aplicată, conform legii lui Ohm :

$$I = \frac{E}{R} \qquad (3.1)$$

în care E - diferența de potențial aplicată;

R - rezistența conductorului electrolitic.

In cazul efectului de polarizare al electrozilor, care duce la apariția unei tensiuni, denumite tensiune contraelectromotoare

sau tensiune de polarizare E_p, relaţia (3.1) capătă forma:

$$I = \frac{E - E_p}{R} \qquad (3.2)$$

Ca şi în cazul conductorilor metalici, rezistenţa electroliţilor poate fi exprimată prin relaţia :

$$R = \rho \frac{\ell}{s} \qquad (3.3)$$

în care ℓ - lungimea conductorului electrolitic (distanţa dintre electrozi), în cm;

s - secţiunea conductorului electrolitic, în cm^2;

ρ - rezistenţa specifică sau rezistivitatea, în ohm. cm.

După cum reiese din relaţia (3.3), rezistivitatea este egală cu rezistenţa dintre feţele opuse ale unui cm^3 de electrolit. Aceasta depinde de natura electrolitului şi de concentraţia lui.

Mărimea inversă a rezistenţei poartă numele de conductibilitate, care se notează cu C sau K:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{\ell} \qquad [\Omega^{-1}] = [S] \text{ (Siemens)} \qquad (3.4)$$

Conductibilitatea unei soluţii este egală cu suma conductibilităţilor individuale ale tuturor ionilor din soluţie.

La electroliţi, în locul rezistivităţii, se foloseşte mărimea inversă a acesteia, care poartă numele de conductibilitate specifică sau conductivitate, notată cu χ (în unele manuale, cu γ sau cu k):

$$\chi = \frac{1}{\rho} = K \frac{\ell}{s} \quad [\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}] \qquad (3.5)$$

Conductivitatea reprezintă conductibilitatea unui electrolit aflat între doi electrozi cu suprafaţa de 1 cm^2, la distanţa de 1 cm.

Se poate da o semnificaţie fizică noţiunii de conductivitate, considerînd un conductor la extremităţile căruia se aplică diferenţa de potenţial de 1 volt. In acest caz legea lui Ohm se poate scrie:

$$I = \frac{1}{R} = K$$

Pentru un cub cu latura de 1 cm, relaţia de sus devine:

$$K = I = \varkappa$$

deci conductivitatea reprezintă valoric intensitatea curentului care străbate o secţiune de electrolit cu latura de 1 cm sub tensiunea de 1 V/cm.

Raportînd şi la timp, se mai poate spune că conductivitatea este valoric egală cu cantitatea de electricitate care traversează, într-o secundă, o secţiune de 1 cm^2 de electrolit sub tensiunea de 1 V/cm.

Conductivitatea fiind determinată de ioni, va depinde de concentraţia ionilor în soluţie, adică de gradul de disociere a electrolitului, de numărul de sarcini purtate de ioni şi de viteza cu care aceştia transportă curentul în soluţie, de la un electrod la celălalt, adică de mobilitatea ionilor (= viteza pe care o are un ion sub căderea de potenţial de 1 volt/cm).

Pentru un electrolit dat, factorii fizici cei mai importanţi care influenţează conductivitatea sînt: concentraţia, temperatura şi într-o măsură mai mică, presiunea.

Influenţa concentraţiei. Conductivitatea soluţiilor de electroliţi creşte cu concentraţia pînă la un maxim, apoi începe să scadă (fig.3.2). Concentraţia pentru care conductivitatea atinge o valoare maximă, depinde de natura electrolitului; aproape în toate cazurile maximul apare la concentraţii destul de mari, fiind situat între 5 şi 10 echiv. g/l.

Fenomenul poate fi explicat, ţinînd seama de natura elec-

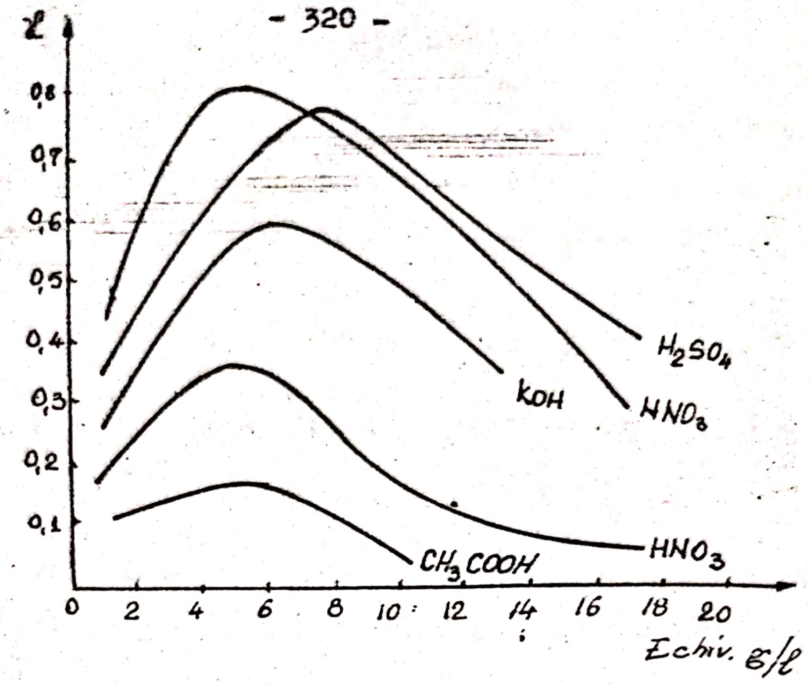


Fig.3.2. Variaţia conductivităţii cu concentraţia.

trolitului, de variaţia gradului de disociere cu concentraţia şi de acţiunile interionice. La concentraţii mici, în volumul unitar (1 cm^3) la care se referă conductivitatea, există un număr mic de ioni capabili să conducă curentul electric. Odată cu creşterea concentraţiei (volumul rămîne tot 1 cm^3), numărul de ioni creşte şi, în consecinţă,creşte şi conductivitatea. La concentraţii foarte mici, variaţia conductivităţii cu concentraţie, este aproape liniară (fig.3.3).

La concentraţii mari, creşte însă şi acţiunea electrostatică interionică, care duce la o micşorare a numărului de ioni activi şi,în consecinţă,se micşorează şi conductivitatea.

<u>Influenţa temperaturii</u>. Conductivitatea electroliţilor este mult influenţată de temperatură. In general,ea creşte cu temperatura, datorită faptului că prin creşterea temperaturii se măreşte atît mobilitatea ionilor, cu 1,5-2,5%/grad, cît şi numărul ionilor activi. Variaţia mobilităţii ionilor cu temperatura este în raport şi cu faptul că fluiditatea solventului creşte, respectiv vîscozitatea sa scade. Pentru înlăturarea influenţei

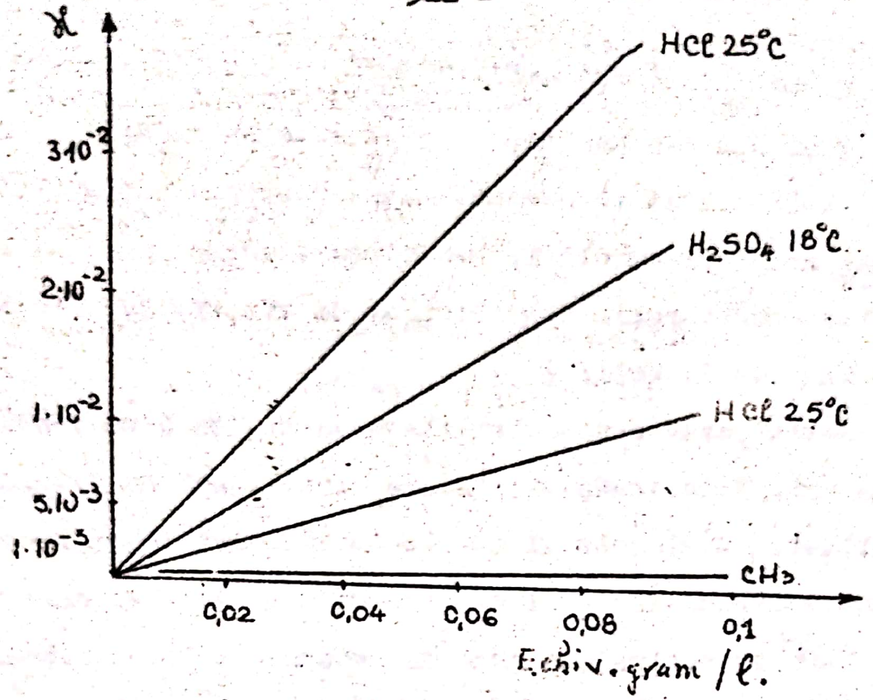


Fig.3.3. Variaţia conductivităţii cu concentraţia (în domeniul concentraţiilor mici).

temperaturii, determinările de conductibilitate se efectuează la temperatură constantă. Termostatarea celulelor de conductibilitate se face în vase cu apă sau în vase cu ulei de parafină.

Conductivitatea variază cu temperatura după o relaţie de forma:

$$\varkappa_t = \varkappa_{18} \left[1 + \alpha (t - 18)\right] \qquad (3.6)$$

în care $\varkappa_t$ este conductivitatea la o temperatură apropiată de 18^0C; t - temperatura de lucru; α - constantă.

Pentru temperaturi mai depărtate de 18^0C, se foloseşte relaţia:

$$\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \qquad (3.7)$$

în care: $\varkappa_0$ - conductivitatea la 0^0C;

t - temperatura de lucru;

α, β - coeficienţi ce depind de natura electrolitului dizolvat şi de concentraţia lui (se găsesc în tabele).

<u>Conductibilitatea echivalentă</u> şi <u>conductibilitatea molară</u>

După cum s-a arătat, conductivitatea soluţiilor de electroliţi variază mult cu concentraţia. Pentru a putea compara între ei mai mulţi electroliţi, se folosesc mărimi care se referă la anumite concentraţii ale soluţiei de electrolit, (în echivalenţi la litru sau în moli/ ℓ).

Astfel, avem conductibilitate echivalentă şi conductibilitate molară. Prin conductibilitate echivalentă se înţelege conductibilitatea unei soluţii de electrolit, avînd grosimea (distanţa între electrozi) de 1 cm şi secţiunea atît de mare încît să cuprindă un echivalent gram de substanţă. Ea se notează cu λ şi este dată de relaţia:

$$\lambda = 1000 \quad \varkappa \quad V \qquad [\Omega^{-1} \cdot cm^2] \qquad (3.8)$$

în care V - este volumul în litri în care se află un echivalent-gram de substanţă. Factorul 1000 apare din cauză că $\varkappa$ se referă la 1 cm^3 şi V se exprimă în litri. V se mai numeşte şi diluţie, adică inversul concentraţiei echivalente: $V = \frac{1}{C}$.

Astfel, relaţia (3.8) poate lua forma:

$$\lambda = \frac{1000 \varkappa}{C} \qquad (3.9)$$

In mod analog se exprimă conductibilitatea molară.

Conductibilitatea echivalentă creşte cu diluţia, tinzînd spre o valoare limită constantă, cînd concentraţia tinde spre zero (diluţie infinită). Această valoare limită a conductibilităţii echivalente poartă numele de <u>conductibilitate echivalentă limită</u> şi se notează cu λ_0 (raportată la concentraţia zero) sau cu λ_∞ (raportată la diluţie infinită).

Conductibilitatea echivalentă limită exprimă puterea conducătoare a unui echivalent gram de electrolit complet disociat la diluţie infinită.

In tabelul 3.2 sînt indicate valorile conductibilităţii echivalente, la diferite concentraţii, iar în fig.3.4 este prezentată variaţia conductibilităţii echivalente cu concentraţia pentru cîţiva electroliţi.

Tabelul 3.2.

Conductibilitatea echivalentă pentru cîţiva electroliţi la diferite concentraţii.

Substanţa	Concentraţia în val/ℓ 25°C					
	1	0,1	0,01	0,001	0,0005	0
HCl	332,8	391,3	412,0	421,4	422,7	426,2
NaOH	198	221	238,0	244,7	245,6	247,7
CH_3COONa	49,1	72,9	83,8	88,5	89,2	91,0
CH_3COOH	1,32	5,20	14,3	47,6	71,6	390,7
NH_4OH	0,89	3,3	9,6	28	38	271

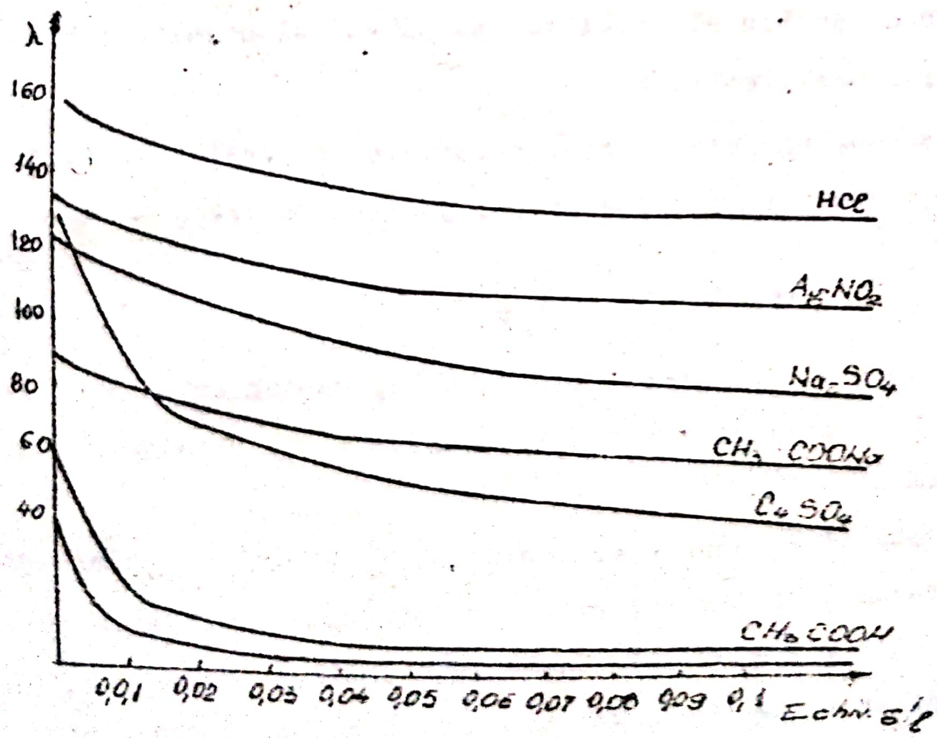


Fig.3.4. Variaţia conductibilităţii echivalente cu concentraţia.

Din tabel se observă că la electroliţii tari λ variază puţin cu diluţia şi la concentraţia 0,0005 N are, practic, aceeaşi valoare cu cea la diluţie infinită.

In general, la electroliţii tari, conductibilitatea echivalentă este apropiată de valoarea limită în jurul diluţiei de un echivalent-gram la 10.000 litri, încît această valoare se poate determina cu o precizie suficientă prin extrapolare, pe baza relaţiei empirice a lui Koklrausch:

$$\lambda_c = \lambda_0 - A \sqrt{c} \tag{3.10}$$

în care λ_c - conductibilitatea echivalentă la concentraţia c;
A - o constantă.

Reprezentînd grafic λ_c în funcţie de $\sqrt{c}$, pentru soluţii foarte diluate, se obţine o linie dreaptă, care prin prelungire taie ordonata în punctul corespunzător valorii lui λ_0 (c = o). In fig.3.5 e redată variaţia conductibilităţii echivalente, în funcţie de $\sqrt{c}$. Se observă că relaţia (3.10) nu este valabilă pentru electroliţi slabi sau electroliţii care conţin ioni plurivalenţi.

Onsager, pe baza teoriei moderne a conductibitiţiii electrolitice, a stabilit ecuaţia care-i poartă numele:

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B \lambda_0) \sqrt{c} \tag{3.11}$$

în care A şi B = constante tabelate, ce depind de sarcina ionilor, temperatură, constantă dielectrică a solventului, de vîscozitatea soluţiei.

Ecuaţia lui Onsager are un caracter limitat, putîndu-se aplica numai în cazul soluţiilor de electroliţi tari 1:1, foarte diluaţi ($c < 0,005$ M). Pentru electroliţi 2:2, relaţia se poate aplica de la concentraţii mult inferioare, datorită formării, în special, a perechilor de ioni, precum şi a modificării

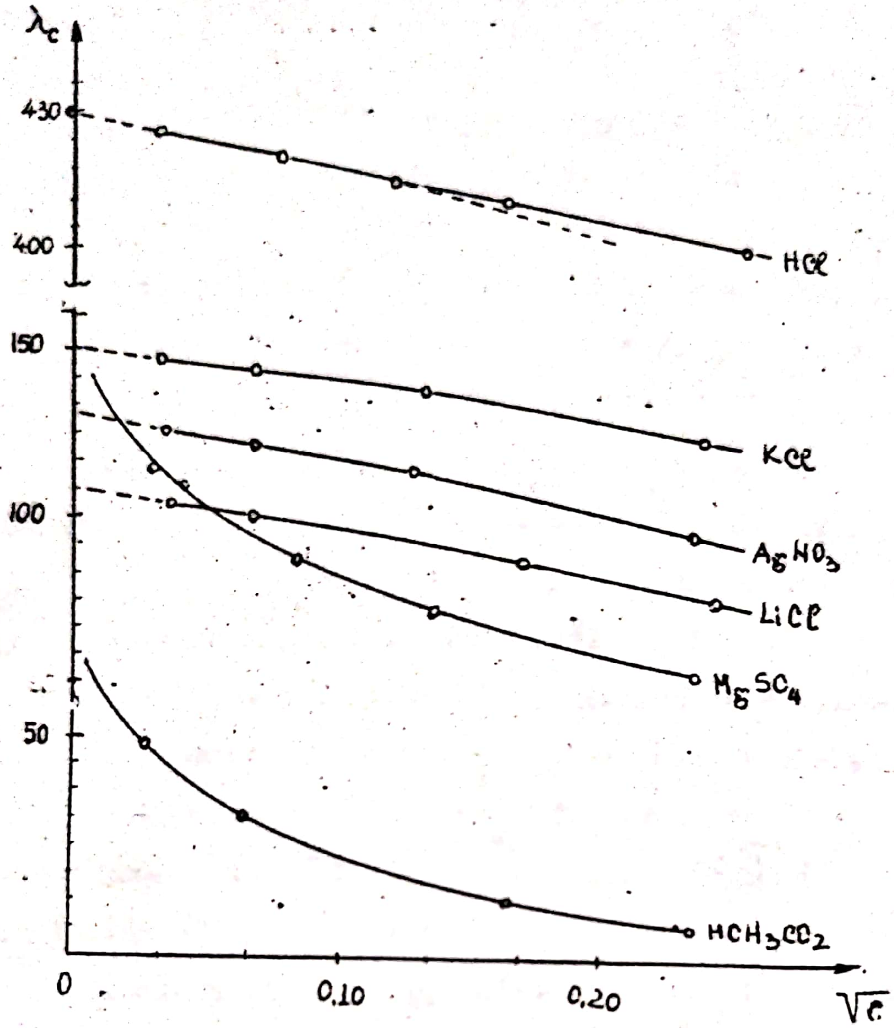


Fig.3.5. Conductibilitatea echivalentă la 25°C în funcţie de $\sqrt{c}$.

constantei dielectrice a mediului, a interacţiunii ionilor cu moleculele solventului ş.a.

Valori aproximative pentru λ_0 au fost obţinute pentru soluţii a căror concentraţie ajunge la 10^{-2} ioni g/ℓ cu ecuaţia Schedlovsky:

$$\lambda = \lambda_0 - \frac{\lambda(A + B\,\lambda_0)}{\lambda}\sqrt{c} \qquad (3.12)$$

Pentru soluţii cu concentraţii şi mai mari ($\sim 10^{-1}$ ioni g/ℓ , Robinson şi Stokes au propus ecuaţia:

$$\lambda = \lambda_o - \frac{(A + B\ \lambda_o)\ \sqrt{c}}{1 + g\ a\ .\ \sqrt{c}} \qquad (3.13)$$

în care g - este o funcţie de temperatură şi de constanta dielectrică a mediului, iar a - distanţa minimă de apropiere a ionilor.

Pentru electroliţi slabi, de exemplu HCH_3CO_2, se constată (fig.3.4 şi tabelul 3.2) că λ_o variază foarte mult cu diluţia şi la concentraţii de 1/10.000 (la care se mai pot obţine date precise cu privire la λ), fiind încă departe de λ_o. Din această cauză relaţia lui Kohlrausch nu se poate aplica pentru determinarea lui λ_o.

In cazul electroliţilor slabi conductibilitatea echivalentă limită, se determină cu ajutorul relaţiei date de legea migraţiei independente a ionilor, enunţată de Kohlrausch., care stabileşte contribuţia fiecărui ion la conductibilitatea electrolitului: conductibilitatea echivalentă limită este suma a doi termeni, care pentru un anumit solvent şi temperatură dată, sînt caracteristici, unul anionului şi celălalt cationului:

$$\lambda_o = \lambda_{o^+} \quad \lambda_{o^-} \qquad (3.14)$$

Aceşti doi termeni ai conductibilităţii echivalente sînt denumiţi <u>conductibilităţi ionice limită</u> sau <u>mobilităţi</u>, întrucît sînt proporţionali cu vitezele de migrare a ionilor, constanta de proporţionalitate, fiind constanta lui Faraday F:

$$\lambda_{o^+} = F\mu_+ \quad \text{şi} \quad \lambda_{o^-} = F\mu_- \qquad (3.15)$$

Astfel pentru un electrolit de forma AX^- avem:

$$\lambda_o^{AX^-} = \lambda_o^{A^+} + \lambda_o^{X}$$

în care

$\lambda_o^{A^+}$ şi $\lambda_o^{X^-}$ sînt conductibilităţile echivalente ale

ionilor A^+ și X^- la diluție infinită. In tabelul 3.3 este redată valoarea conductibilității echivalente a unor ioni la diluție infinită.

Tabelul 3.3

Conductibilitatea echivalentă a unor ioni la diluție infinită (25°C), $ohm^{-1}, cm^2\ val.^{-1}$

Cationi	λ_{o^+}	Anioni	λ_{o^-}
H	349,8	OH^-	198,6
Li^+	38,68	F^-	55,4
Na^+	50,10	Cl^-	76,35
K^+	73,50	Br^-	78,14
NH_4^+	73,30	I^-	76,84
Ag^+	61,90	NO_3^-	71,46
Mg^{2+}	53,06	CH_3COO^-	40,90
Ca^{2+}	59,50	SO_4^{2-}	80,0
Ba^{2+}	63,6	$C_2O_4^{2-}$	74,1
Ca^{2+}	53,6	CO_3^{2-}	69,3
Zn^{2+}	52,8	HPO_4^{2-}	57
Co^{2+}	55	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	100,9
Pb^{2+}	70	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	110,5
Fe^{2+}	53,5		
Fe^{3+}	58		

Conductibilitatea echivalentă limită se poate calcula din valorile λ_{o^+} și λ_{o^-} sau utilizînd un artificiu de calcul.

De exemplu, conductibilitatea echivalenta limită pentru acidul acetic se poate calcula din relația:

$$\lambda_{o\ HCH_3COO} = \lambda_{oH^+} + \lambda_{o\ CH_3COO^-}$$

sau din conductibilitățile echivalente limită ale acidului clorhidric, acetatului de sodiu și a clorurii de sodiu (toți electroliți tari, pentru care valorile conductibilității echiv.

limită se obţine uşor prin metoda extrapolării) pe baza relaţiei:

$$\lambda_{o\ HCH_3COO} = \lambda_{o\ HCl} + \lambda_{oNaCH_3COO} - \lambda_{o\ NaCl} \quad (a)$$

ce rezultă prin aplicarea legii migraţiei independente pentru fiecare dintre aceşti electroliţi:

$$\lambda_{o\ HCl} = \lambda_{o\ H^+} + \lambda_{oCl^-} \quad (b)$$

$$\lambda_{o\ NaCH_3COO} = \lambda_{o\ Na^+} + \lambda_{o\ CH_3COO^-} \quad (c)$$

$$\lambda_{o\ NaCl} = \lambda_{o\ Na^+} + \lambda_{oCl^-} \quad (d)$$

Se adună rel.(b) cu (c), se scade rel.(d) şi ţinînd cont de rel. (a) se obţine:

$$\lambda_{o\ HCH_3COO} = \lambda_{oH^+} + \lambda_{oCl^-} + \lambda_{oNa^+} + \lambda_{oCH_3COO^-} - \lambda_{oNa^+} + \lambda_{oCl^-}$$

$$= \lambda_{o\ H^+} + \lambda_{oCH_3COO^-}$$

($\lambda_{oHCl} = 379,4$; $\lambda_{oNaCH_3COO} = 76,1$; $\lambda_{oNaCl} = (108,4$; $\lambda_{oHCH_3COO} = 347,1)$

La fel, în cazul amoniacului în soluţie apoasă, prin extrapolare, se pot obţine valorile lui λ_o pentru electroliţii tari: KOH; NH_4Cl şi KCl.

<u>Calculul conductibilităţilor ionice limită</u>

Conductibilităţile ionice limită se pot calcula, dacă se cunosc numerele de transport (la diluţie infinită) şi conductibilitatea echivalentă limită.

Prin număr de transport se înţelege fracţiunea de electricitate din electricitatea totală (egală cu unitatea) transportată de o specie de ioni (se notează cu t_+ pentru cation şi cu t_- pentru anion).

Numerele de transport se pot determina experimental, din vitezele de migrare u_+ şi u_-, pe baza relaţiilor:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{şi} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (3.16)$$

Substituind în aceste relaţii, valorile pentru u_+ şi u_- rezultate din relaţiile (3.15) se obţine:

$$t_+ = \frac{\lambda_{o+}}{\lambda_{o+} + \lambda_{o-}} = \frac{\lambda_{o+}}{\lambda_o} \; ; \; t_- = \frac{\lambda_{o}}{\lambda_{o+} + \lambda_{o-}} = \frac{\lambda_{o-}}{\lambda_o}$$

de unde $\lambda_{o+} = t_+ \cdot \lambda_o$ şi $\lambda_{o-} = t_- \cdot \lambda_o$ (3.17)

3.2.1.2. Aparatura şi tehnica de lucru şi erori în măsurarea conductibilităţii soluţiilor.

Determinarea experimentală a conductibilităţii. Determinarea conductibilităţii, se poate face în curent continuu sau în curent alternativ.

Folosirea curentului continuu este limitată din cauza fenomenului de electroliză şi a polarizării electrozilor, care duc la variaţia conductibilităţii, chiar în timpul măsurării.

Efectele care însoţesc electroliza se pot elimina sau reduce la minim, prin folosirea curentului alternativ. In privinţa polarizării, rezistenţa determinată (virtuală) este dată de expresia:

$$R_v = R \sqrt{1 + \frac{p^2}{\omega^2 \cdot R^2}} \qquad (3.18)$$

unde
R - rezistenţa soluţiei în absenţa polarizării;
p - tensiunea de polarizare;
ω - pulsaţia curentului.

Se poate vedea că rezistenţa determinată se apropie cu atît mai mult de valoarea ei adevărată cu cît frecvenţa utilizată este mai mare.

Din această cauză, determinările de conductibilitate (obişnuite) se efectuează cu punţi de curent alternativ, a cărui

frecvenţă se situează în domeniul audeofrecvenţelor (50-1000 Hz).

In cazul soluţiilor mai concentrate, se foloseşte un curent cu o frecvenţă mai mare (1000 Hz) şi electrozi de platină platinaţi, iar în cazul soluţiilor mai diluate (cu rezistenţă mare), se foloseşte curent cu o frecvenţă mai mică (50 Hz) şi electrozi de platină lucioşi.

Din acest motiv, aparatele comerciale pentru determinări de conductibilitate au sursele de curent cu două frecvenţe, 1000 şi 50 Hz. Tensiunea aplicată la electrozi este, de obicei, cuprinsă între 1 şi 10 V.

Aparatele folosite pentru determinări de conductibilitate se pot clasifica în:

- aparate bazate pe metoda compensaţiei;
- aparate cu citire directă.

Aparatele bazate pe metoda compensaţiei poartă numele de punţi de conductibilitate şi funcţionează pe principiul punţii Kohlrausch.

Puntea Kohlrausch este analoagă punţii Wheatstone, folosită pentru determinarea rezistenţei la conductori metalici, cu deosebirea că în loc de curent continuu se foloseşte curent alternativ în scopul prevenirii fenomenelor de electroliză şi de polarizare a electrozilor.

Ca instrument de zero, în locul galvanometrului, se foloseşte o cască telefonică, în care echilibrarea punţii este indicată de sunetul cu cea mai mică intensitate. Ca sursă de curent alternativ poate acţiona un simplu transformator de reţea, coborîtor de tensiune, o bobină de inducţie (buzzer), sau un generator electronic. Acesta din urmă prezintă avantajul că permite efectuarea determinării la frecvenţa dorită.

In fig.3.6 e prezentată o schemă a punţii Kohlrausch.

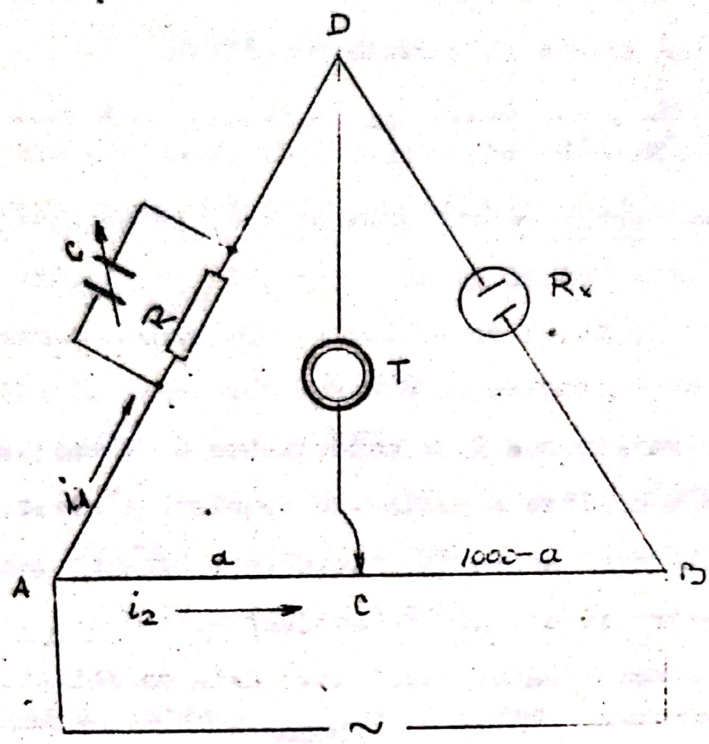


Fig.3.6. Punte de curent alternativ pentru măsurarea conductibilității electroliților (puntea Kohlrausch):
R - rezistență cunoscută, R_x - rezistența necunoscută; AB - fir de platină calibrat (1 m) întins pe o riglă gradată (1000 mm), T - cască telefonică.

Pentru măsurarea rezistenței soluției, R_x, se deplasează cursorul C pe firul AB pînă cînd în casca telefonică se aude un sunet de intensitate minimă. In acest moment diferența de potențial dintre punctele D și C este egală cu zero (puntea e echilibrată). Acest lucru presupune însă aceeași cădere de potențial între A și D și între A și C, pe de o parte, și implicit, între D și B și între B și C, pe de altă parte. Notînd cu i_1 și i_2, intensitatea curentului în cele două brațe, și cu ρ rezistența unui centimetru de fir și cu a poziția cursorului în centimetri, de la capătul stîng al firului, se poate scrie:

$$i_1 R = i_2 \cdot \rho \cdot a \qquad (3.19)$$

$$i_1 R_x = i_2 \cdot \rho \cdot (1000-a) \qquad (3.20)$$

Impărţind membru cu membru, se obţine

$$\frac{R}{R_x} = \frac{a}{1000-a} \quad \text{sau} \quad \frac{1}{R_x} = \frac{a}{R(1000-a)} \qquad (3.21)$$

In cursul echilibrării este necesar să se echilibreze nu numai rezistenţa, ci şi capacitatea celulei, pentru a obţine un reglaj fin al poziţiei de echilibru. De aceea, pentru măsurări de precizie se introduce un condensator variabil (C) (fig.3.6). In acest caz rezistenţa R şi capacitatea C se variază pînă ce se obţine la echilibru o extincţie completă a sunetului în casca telefonică. Dacă se ia în considerare capacitatea care există între electrozii celulei de conductibilitate C_x, atunci, la echilibru, valoarea capacităţii este dată de relaţia:

$$C_x = C\,\frac{1000-a}{a} \qquad (3.22)$$

Pentru calcularea conductivităţii se foloseşte relaţia (3.3) scrisă sub forma:

$$R_x = \frac{1}{\varkappa}\;\frac{\ell}{s} \qquad (3.23)$$

în care se substituie R_x prin valoarea rezultată din rel.(3.21): $R_x = \frac{R(1000-a)}{a}$, obţinîndu-se

$$\varkappa = \frac{a}{R(1000-a)} \cdot \frac{\ell}{s} \qquad (3.24)$$

Deci pentru determinarea conductivităţii este necesar ca în prealabil să se determine raportul $\frac{\ell}{s}$ numit capacitate de rezistenţă a celulei sau constanta vasului de conductibilitate. Acest raport se determină, folosind o soluţie a cărei conductivitate se cunoaşte, de obicei, o soluţie de KCl (tabelul 3.4).

In acest caz, relaţia (3.23) se poate scrie sub forma:

$$\frac{\ell}{s} = R_0\,\varkappa_0 \qquad (3.25)$$

unde $\varkappa_0$ - conductibilitatea soluției de KCl (din tabel);

R_0 - rezistența soluției de KCl (standard), măsurată cu puntea Kohlrausch.

Tabelul 3.4

Conductivitatea soluțiilor de KCl folosite la etalonarea celulelor de conductibilitate.

Concentrația	Conductivitatea, Ω^{-1} cm^{-1}	
	$18^{o}C$	$25^{o}C$
n/1	0,09922	0,11180
n/10	0,01119	0,01280
n/50	0,00239	0,00276
n/100	0,001225	0,001413
n/1000	0,001259	

<u>Celule de conductibilitate</u>. Pentru măsurarea conductibilității unei soluții se folosesc vase de sticlă (cuarț, polietilenă, teflon) prevăzute cu doi electrozi în interior, denumite vase sau celule de conductibilitate. Acestea pot fi de diferite tipuri și de diferite dimensiuni, depinzînd de specificul determinărilor. In general, există două tipuri de celule de conductibilitate: celule cu sistemul de electrozi fixat rigid la vasul celulei (fig.3.7 și 3.8), mai puțin comode, și celule de imersie (fig.3.9).

Celulele de imersie sînt potrivite pentru titrări conductometrice.

Electrozii celulelor de conductibilitate sînt confecționate din foi de platină platinată, în general, cu suprafața de 1 cm^2, în formă de disc sau plăcuțe dreptunghiulare. Distanța dintre electrozi depinde de specificul măsurărilor. Astfel, pentru soluții rău conducătoare se folosesc electrozi cu suprafața mare, fixați la distanță mică, iar pentru soluții bune conducătoa-

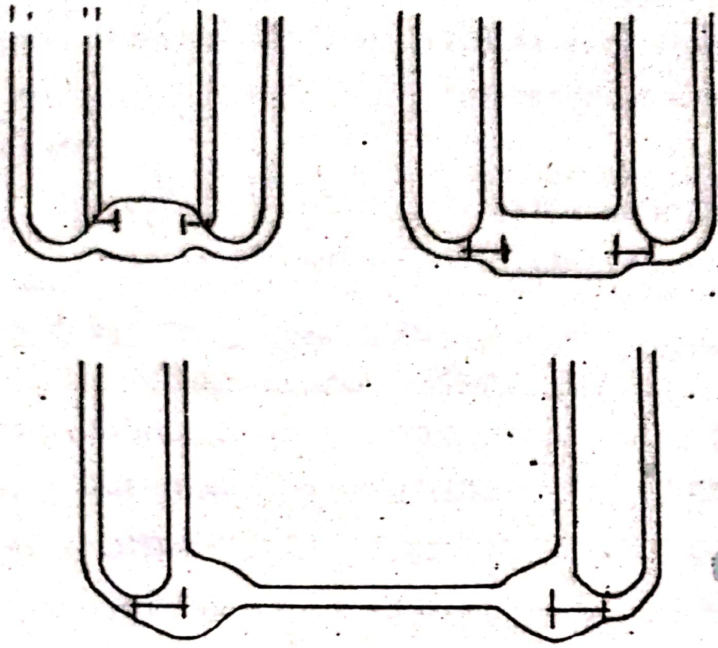


Fig.3.7. Celule de conductibilitate după Jones şi Bolinger.

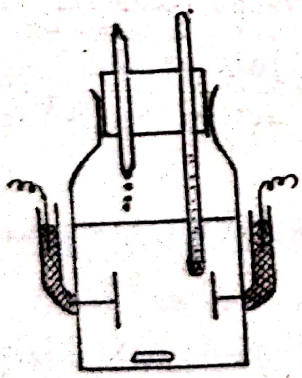


Fig.3.8. Celulă pentru titrări conductometrice.

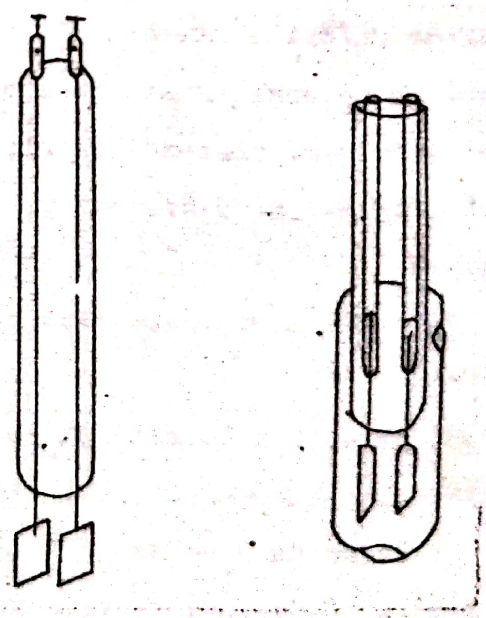


Fig.3.9. Celule conductometrice de imersie.

re se folosesc electrozi mici, aşezaţi la distanţă mare.

Platinarea electrozilor. Electrozii celulelor de conductibilitate, de obicei, se acoperă cu negru de platină, în scopul micşorării efectelor dăunătoare ale polarizării; prin platinare li se măreşte suprafaţa şi, ca urmare, se micşorează densitatea reală a curentului, înlăturîndu-se astfel tensiunea de polarizare. Pe de altă parte, negrul de platină catalizează procesele de încărcare şi descărcare a ionilor, împiedicînd, în felul acesta, acumularea produşilor de electroliză.

Platinarea se efectuează electrolitic. In celula de conductibilitate se introduce o soluţie ce conţine $H_2[PtCl_6]$ 3% şi $Pb(CH_3COO)_2$ 0,025%; electrozii se leagă la un acumulator de 4 V şi se trece curent prin soluţie, 8-10 minute, schimbînd din minut în minut sensul curentului, pentru a platina concomitent ambii electrozi. Suprafaţa electrozilor trebuie să fie neagră catifelată. După platinare, electrozii se spală, pentru a îndepărta de pe suprafaţa lor, atît electrolitul, cît şi produşii de electroliză, în special clorul. In acest scop, se cufundă într-o soluţie diluată de acid sulfuric (2 N) şi se trece curent timp de 15 minute, inversînd din minut în minut sensul curentului. Se spală apoi electrozii cu apă distilată pînă cînd conductibilitatea apei de spălare încetează să mai crească.

Cînd celula nu se foloseşte, electrozii trebuie introduşi în apă distilată pentru a se evita uscarea stratului de negru de platină. In unele cazuri, cînd negrul de platină are o acţiune catalitică asupra substanţelor din soluţie, modificînd concentraţia soluţiei, se folosesc electrozi platinaţi calcinaţi la roşu, ceea ce le dă o culoare cenuşie.

In ultimul timp au fost propuşi electrozi de argint acoperiţi cu strat de bromură de argint şi apoi platinaţi, precum şi electrozi de nichel auriţi şi apoi platinaţi.

Erori în măsurarea conductibilității soluțiilor. La măsurarea conductibilității soluțiilor pot apărea următoarele erori:

Eroare directă de reactanța celulei, cauzată de capacitatea soluției, care face ca la echilibrarea punții să nu se anuleze complet curentul. Acest lucru produce o lărgire a punctului de nul și deci o micșorare a preciziei. Eroarea directă de reactanță se elimină, așa cum s-a arătat, prin montarea, la unele aparate, a unui condensator variabil (fig.3.6). Mai pot apărea erori de reactanță exterioară cauzate de inducțiile mutuale între telefon și diferite elemente exterioare, cum ar fi, de exemplu, un oscilator sau o capacitate între punte și observator. Pentru a evita influența acestor factori, instalațiile conductometrice trebuie blindate și legate la masă. De asemenea, pentru măsurări de precizie se recomandă ca celula să fie etanșată și termostatată în baie de ulei de parafină.

Eroarea de polarizare, cauzată de polarizarea electrozilor, este cu atît mai mare cu cît conductibilitatea măsurată este mai mare. Această eroare poate fi micșorată, așa cum s-a arătat, prin folosirea unor electrozi platinați sau prin folosirea unor curenți de o frecvență mai înaltă.

Eroarea de temperatură e cauzată, de variația temperaturii în timpul determinărilor. Coeficientul termic al conductibilității soluțiilor de electroliți, fiind de aproximativ 2%, produce o eroare de $\sim$ 0,2% pentru o diferență a temperaturii de $\pm$ 0,1% ^{o}C. Această eroare poate fi eliminată sau atenuată, prin termostatarea celulelor, de obicei, în termostate cu apă pentru determinări obișnuite. In cazul aplicațiilor industriale este avantajoasă folosirea unui termistor, conectat în serie cu celule de conductibilitate și încălzit la aceeași temperatură cu cea a soluției. Dacă termistorul folosit are același coeficient de

temperatură ca şi soluţia, dar de sens opus, variaţia temperaturii nu va influenţa determinările.

In cazul titrărilor conductometrice mai pot apărea: eroare de titrare, eroare de solvent, eroare de absorbţie a electrolitului pe negru de platină, iar la măsurarea volumelor - eroare de paralaxă, eroare de interpolare etc.

Apa de conductibilitate. Solventul cel mai utilizat la prepararea soluţiilor de electroliţi fiind apa, este necesar să se dea o atenţie deosebită pregătirii apei pentru determinarea conductivităţii. Prezenţa impurităţilor (NH_3, CO_2, urmele de substanţe dizolvate din pereţii vaselor) imprimă apei o conductivitate suficientă pentru a fi o sursă de erori, atît pentru soluţiile diluate ale electroliţilor tari, cît şi pentru soluţiile electroliţilor slabi a căror conductivitate este mică şi de multe ori, de acelaşi ordin de mărime ca şi conductivitatea apei impure. Astfel, din cauza impurităţilor, apa distilată obişnuită are conductivitatea de 2 pînă la $5 \cdot 10^{-6}$ $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$. Se poate prepara o apă extrapură, cu o conductivitate de 0,5-$0,6 \cdot 10^{-6}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ (18^oC), distilînd o apă distilată destul de pură, la care se adaugă o cantitate mică de permanganat de potasiu (într-o instalaţie din sticlă de Jena). Această apă îşi păstrează puritatea ridicată, numai dacă se evită contactul cu aerul. Pentru determinări obişnuite se poate folosi o apă redistilată în prezenţa permanganatului de potasiu şi a hidroxidului de bariu. O astfel de apă are conductivitatea $1 \cdot 10^{-6}$ Ω^{-1} cm^{-1} (18^oC). In tabelul 3.5 este dată dependenţa conductivităţii apei în funcţie de conţinutul în săruri.

Determinarea conductibilităţii în curent continuu. Determinarea conductibilităţii electroliţilor se poate face şi în curent continuu, folosindu-se diferite metode pentru eliminarea fenomenului de polarizare. Astfel, se poate determina conducti-

Tabelul 3.5

Dependenţa conductivităţii apei în funcţie de conţinutul în săruri.

Conductivitatea $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	Conţinutul în săruri mg/litru
1.10^{-6}	0,8
5.10^{-6}	4
10.10^{-6}	8
50.10^{-6}	40
100.10^{-6}	80

bilitatea unui electrolit, folosind electrozi nepolarizabili, ca Ag/AgCl în soluţii de cloruri sau Hg/Hg_2SO_4, în soluţii de sulfaţi. In acest caz, rezistenţa soluţiei cercetate se determină cu puntea Wheatstone.

In cazul soluţiilor diluate (rezistenţă mare), se pot obţine rezultate mulţumitoare cu electrozi de platină, aplicînd un curent cu o tensiune de ~ 150 V, astfel încît tensiunea de polarizare la electrozi să fie neglijabilă faţă de căderea de tensiune cauzată de soluţie. Cunoscînd tensiunea aplicată şi intensitatea curentului, se poate determina, astfel, rezistenţa, pe baza legii lui Ohm.

Taylor şi Furman au folosit o celulă cu patru electrozi (doi din platină şi doi din Wolfram) (fig.3.10).

Prin cei doi electrozi de platină se trece prin celulă un curent slab şi se determină căderea de potenţial $E = iR$, între ceilalţi doi electrozi de Wolfram, aşezaţi între electrozii de platină.

Punţi pentru măsurarea conductibilităţii. Punţile folosite în conductometrie pot fi de două tipuri, în funcţie de instrumentul de zero folosit: punţi bazate pe metode acustice şi punţi

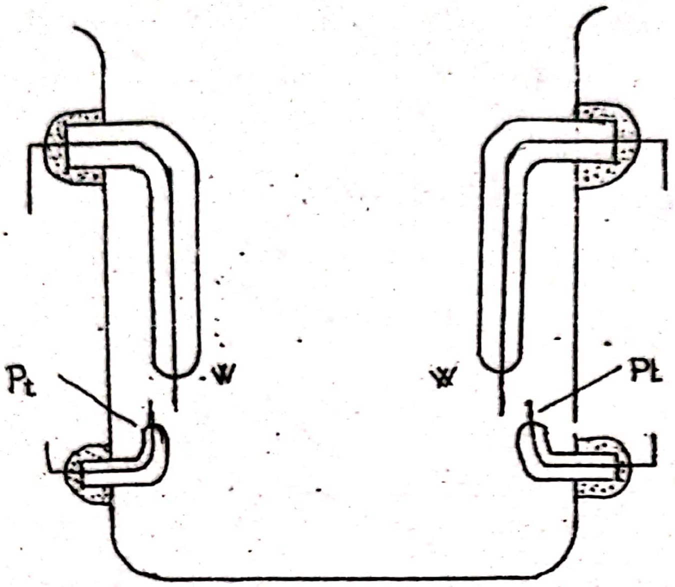


Fig.3.10. Celulă conductometrică cu patru electrozi pentru curent continuu, după Taylor şi Furman.

bazate pe metode optice. In punţile bazate pe metode acustice se foloseşte, ca instrument de zero, un receptor telefonic,care trebuie să aibă o rezistenţă ohmică mică (20-100 Ω). In punţile bazate pe metode optice se utilizează mai rar galvanometre cu curent alternativ; o utilizare mai largă o au schemele de redresare, care permit utilizarea galvanometrelor de curent continuu. In astfel de punţi, pentru indicarea curentului minim,se poate folosi un indicator optic de acord, cunoscut sub numele de ochi magic. Intensitatea curenţilor, în acest caz, este indicată prin mărirea unor suprafeţe mai luminate sau mai întunecate. Curentul minim poate fi astfel indicat printr-o lăţime maximă a sectoarelor întunecate, iar curentul minim, printr-o lăţire a celor luminate. Dintre punţile bazate pe metode acustice se folosesc mult punţile de tipul omega II, III, ICOMET. La aceste punţi se pot citi direct rezistenţele, avînd un domeniu de măsu-

rare de $\sim$ 0,5-50.000 Ω .

Dintre aparatele cu citire directă a conductibilității cităm conductometrul OK 102 cu domeniul de măsurare între 10^{-7} și 0,5 $ohmi^{-1}$.

Acest aparat funcționează pe principiul măsurării căderii de tensiune (fig.3.11) dintre electrozii celulei de conductibilitate de tip imersie (sub formă de clopot).

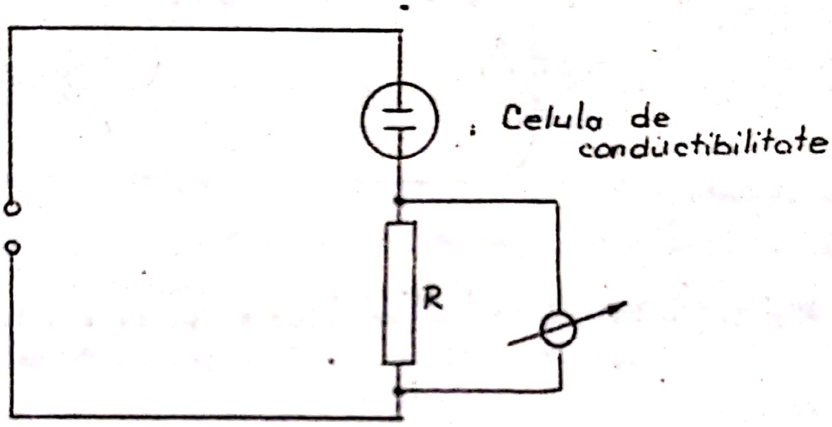


Fig.3.11. Schema de funcționare a conductometrului OK-102.

3.2.1.3. <u>Aplicații ale măsurătorilor de conductibilitate</u>

1. <u>Determinarea solubilității sărurilor greu solubile</u>. Relația (3.9) $\lambda_e = \frac{1000\,\varkappa}{c}$

care exprimă conductibilitatea echivalentă în funcție de conductivitate ne permite să calculăm concentrația la echilibru a unor săruri greu solubile de tipul MX, prin măsurarea conductivității în soluție saturată:

$$S = \frac{1000\,\varkappa}{\lambda_o}$$

în care S - este solubilitatea în echiv. g/ℓ ;

λ_o - conductibilitatea echivalentă a soluției.

pentru sărurile cu produsul de solubilitate $P_S \leq 10^{-19}$ conductibilitatea echivalentă λ_c, poate fi considerată egală cu conductibilitatea echivalentă limită λ_o:

$$\lambda_o = \lambda_{o^+} + \lambda_{o^-}$$

și

$$S = \frac{1000\,\chi}{\lambda_{o+} + \lambda_{o-}} \qquad (3.26)$$

La sărurile de tipul MX, produsul de solubilitate este egal cu $P_S = S_{M^+} \cdot S_{X^-} = S^2_{MX}$

Astfel în cazul unei soluții săturate de Ag Cl pentru care:

$$\chi = 1,802 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}\ (25^oC)$$

$\lambda_o = 138,26\ \Omega^{-1} cm^2 (25^oC)$ (pe baza conductibilităților ionice), se găsește

$$S = 1,304 \cdot 10^{-5} \quad \text{echivalent } g/\ell \quad (25^oC)$$

Produsul de solubilitate va fi:

$$P_S = S^2 = (1,304 \cdot 10^{-5})^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

Pentru a determina produsul de solubilitate al unei sări greu solubile de tipul A_xB_y, mai întîi, prin măsurători conductometrice se determină concentrația soluției saturate, exprimate în echiv. g/ ℓ, pe baza relației (3.9), apoi se calculează concentrația molară:

$$m = \frac{c}{z^+x} \qquad (3.27)$$

și în fine, produsul de solubilitate:

$$P_S = (xm)^x (ym)^y = x^x\, y^y m^{x-y} \qquad (3.28)$$

Astfel în cazul unei soluții saturate de iodură de plumb PbI_2, pentru care:

$$1/2\ \lambda_{0\,Pb^{2+}} = 69,5; \qquad \lambda_{0\,I^-} = 76,8 \text{ și}$$

$$\varkappa = 4{,}523.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$$

se găsește:

$$C = \frac{0{,}4523}{146{,}3} = 3{,}08.10^{-3}\ \text{echiv. g}/\ell =$$

$$= 1{,}540.10^{-3}\ \text{mol}/\ell\ ,$$

$$P_S = 4\ m^3 = 1{,}46.10^{-8}$$

2. <u>Determinarea produsului ionic al apei.</u> In aceleași condiții se poate determina produsul ionic al apei.

De exemplu, Kohlrausch și Haydweiler au obținut prin distilări succesive, la 180°C, un eșantion de apă cu $\varkappa = 4.0.10^{-8}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Cum la această temperatură

$$\lambda_0 = \lambda_{0H^+} + \lambda_{0OH^-} = 489{,}0\ \Omega^{-1}.cm^2,$$

se obține

$$C = \frac{4.10^{-5}}{489} = 0{,}818.10^{-7}\ \text{echiv. g}/\ell\ .$$

La 25°C, concentrația echivalentă este:

$$C = 1{,}00210^{-7}$$

produsul ionic al apei va fi:

$$P_{H_2O} = [H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$$

In cazul unei ape în echilibru cu CO_2 din aer la 25°C, pentru care $\varkappa = 0{,}85.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ și

$$\lambda_0 = \lambda_{0H^+} + \lambda_{0HCO_3^-} = 350 + 44{,}5 = 394{,}5$$

se obțin concentrațiile ionilor H^+ și HCO_3^- la echilibru:

$$[H^+] = [HCO_3^-] = \frac{0{,}85.10^{-3}}{394{,}5} = 2{,}16.10^{-6}\ \text{mol}/\ell\ .$$

3. <u>Determinarea constantei de disociere a unui electrolit slab.</u> In cazul electroliților slabi, a căror disociere este reversibilă, se poate aplica legea acțiunii maselor. Astfel pentru un electrolit binar:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

Constanta de disociere va fi:

$$K = \frac{C_{B^+} \cdot C_{A^-}}{C_{BA}} \qquad (3.29)$$

Notînd cu α gradul de disociere şi cu C concentraţia iniţială a electrolitului, vom avea:

$$C_{B^+} = C_A = \alpha C; \; C_{BA} = C - \alpha C = C(1-\alpha)$$

şi introducînd aceste valori în relaţia (3.29) se obţine:

$$K = \underset{(a)}{\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}} = \underset{(b)}{\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}} \qquad (3.30)$$

unde $V = \frac{1}{C}$ - este volumul soluţiei.

Pentru electroliţi slabi, gradul de disociere α, se poate calcula din date conductometrice, pe baza relaţiei propusă de S. Arrhenius:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \qquad (3.31)$$

Substituind pe α în relaţia (3.30) se obţine

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \qquad (3.32)$$

Legea diluţiei a lui Ostwald (3.30), fiind o lege limitată care poate fi aplicată numai la soluţii diluate de electroliţi slabi, valoarea constantei de disociere obţinută pe baza relaţiei (3.32) este aproximativă. Pentru soluţii mai concentrate e necesar ca în locul concentraţiilor să se ia în calcul activităţile.

4. <u>Determinarea gradului de hidroliză şi a constantei de hidroliză</u>

După cum se ştie sarea unui acid slab sau a unei baze slabe hidrolizează în soluţie apoasă. Ca urmare, conductibilitatea

soluției va fi determinată, atît de conductivitatea ionilor din sare, cît și de cea a ionilor formați în urma hidrolizei. Astfel, în urma hidrolizei unei sări formate dintr-un acid tare (HCl) și o bază slabă (BOH), se formează o oarecare cantitate de acid clorhidric și o cantitate echivalentă de bază nedisociată:

$$B^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+ + Cl^- \qquad (3.33)$$

Conductivitatea soluției este mai mare decît dacă această reacție n-ar avea loc, din cauză că ionii de hidrogen înlocuiesc parțial ionii B^+, mai puțin mobili.

Dacă notăm cu χ gradul de hidroliză, în urma hidrolizei vor apărea χC moli bază și χC moli acid, iar partea de sare nehidrolizată va fi: $C-C\chi = C(1-\chi)$. Dacă considerăm C = 1 conductibilitatea echivalentă a soluției va fi:

$$\lambda = (1-\chi)\,\lambda_{\substack{sare\\nehidr.}} + \chi\,\lambda_{acid} + \chi\,\lambda_{bază\ slabă}$$

Cum baza slabă nu participă la conductibilitatea soluției avem:

$$\lambda = (1-\chi)\,\lambda_S + \chi\,\lambda_{HCl} \qquad (3.34)$$

de unde:

$$\chi = \frac{\lambda - \lambda_S}{\lambda_{HCl} - \lambda_S} \qquad (3.35)$$

în care:

λ - conductibilitatea echivalentă măsurată;

λ_S - conductibilitatea echivalentă pe care ar avea-o sarea dacă nu ar hidroliza;

λ_{HCl} - conductibilitatea echivalentă a HCl la concentrația C.

λ_{HCl} se ia egală cu λ_{OHCl}, iar λ_S se determină experimental, adăugînd soluției bază slabă pînă cînd conductibilitatea ei nu mai variază.

Deci, pentru determinarea gradului de hidroliză, se măsoară

conductivitatea soluției cu sare pură și apoi conductivitatea soluției cu aceeași concentrație în sare, dar cu adaos de bază slabă sau acid slab (după caz).

Constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[BOH]\ [H^+]}{[B^+]} \qquad (3.36)$$

în care $[H^+] = BOH = \chi C$

$[B^+] = C(1- \chi)$

se calculează pe baza relației:

$$K_h = \frac{\chi^2 C}{1- \chi} \qquad (3.37)$$

5. Determinarea compoziției sărurilor. Prin analogie cu ecuația $\lambda = \frac{1000\ \varkappa}{C}$, care definește conductibilitatea echivalentă, se poate scrie relația pentru conductibilitatea molară:

$$\lambda_m = \frac{1000\ \varkappa}{m} \qquad (3.38)$$

în care m este molaritatea soluției. Conductibilitățile molare ale electroliților tari pot fi grupate, la o concentrație dată, după numărul ionilor puși în libertate N de molecula electrolitului (tabelul 3.6).

Tabelul 3.6

Conductibilitățile molare ale cîtorva electroliți (25°C)

Electrolitul	Numărul de ioni N	λ_m(m= 0,001)
$LiCl$	2	112,4
KNO_3	2	141
KCl	2	147
$MgCl_2$	3	248
$BaCl_2$	3	269
Na_2SO_4	3	244
$LaCl_3$	4	411
$K_3Fe(CN)_6$	4	489
$K_4Fe(CN)_6$	5	668

Astfel, măsurînd conductivitatea unei sări de molaritate $m = 0,001$ la 25°C, se poate calcula λ_m şi apoi determina valoarea lui N, adică a numărului de ioni formaţi de o moleculă de sare.

In seria cobaltiaminelor $[Co(NH_3)_a](NO_2)_b Cl_c$ se poate determina structura ionică a compuşilor prin determinarea lui N (tabelul 3.7).

Tabelul 3.7

Conductibilităţile molare la 25°C a cobaltiaminelor $Co(NH_3)_a(NO_2)_b Cl_c$ pentru $m = 0,001$.

λ_m	N	a	b	c	Structura ionică
415	4	6	0	3	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $3Cl^-$
242	3	5	1	2	$[Co(NH_3)_5-NO_2]^{2+}$ $2Cl^-$
98	2	4	2	1	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ Cl^-
1,5	0	3	3	0	$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

6. Aplicaţii analitice. Analiza conductometrică nu se aplică în analiza calitativă din cauza specificităţii reduse a conductibilităţii ionilor. In schimb, ea se foloseşte la determinări cantitative, constituind un procedeu de analiză comod şi precis.

Determinările de concentraţie se pot face direct, pe baza curbelor de etalonare, sau indirect, prin procedeul titrării conductometrice.

Determinarea directă a concentraţiei unei soluţii. Metoda se bazează pe dependenţa ce există între conductivitatea soluţiei şi concentraţie. Pentru determinarea concentraţiei se construieşte o curbă de etalonare $\varkappa = f(C)$, în condiţiile soluţiei de analizat. Acest procedeu are însă o aplicaţie limitată, întrucît este mai puţin precis, determinările fiind influenţate

de variaţia viscozităţii mediului, de variaţia temperaturii şi mai ales de prezenţa ionilor străini. Cu toate acestea, se foloseşte mult în industrie, cînd nu se cere o precizie prea mare.

a) Astfel, se utilizează la analiza elementară a unor compuşi organici ai căror componenţi pot fi trecuţi sub formă de gaze, prin diferite procedee (piroliză, oxidare etc) şi apoi absorbite în soluţii cu conductivităţi cunoscute. Fiecare gaz absorbit va produce o creştere sau o scădere a conductivităţii soluţiei respective. Concentraţia elementului respectiv se poate apoi determina printr-o curbă de etalonare.

Astfel, sulful total din hidrocarburi poate fi determinat prin arderea hidrocarburilor şi absorbţia SO_2 rezultat într-o soluţie peroxidică. Procentul de sulf se determină ca H_2SO_4, folosind o curbă de etalonare.

De asemenea, carbonul din oţeluri, sau cel organic, din apa de mare, poate fi transformat prin conversie în CO_2, care se determină apoi conductometric prin absorbţie într-o soluţie de $Ba(OH)_2$. Azotul din materiale organice se poate trece prin conversie în NH_3, care apoi se absoarbe într-o soluţie de acid boric şi se măsoară conductometric.

Oxigenul din oţeluri sau din diferite metale poate fi determinat cu ajutorul unor analizoare conductometrice de oxigen. Astfel, oxizii din probe sînt reduşi cu CO, care trece, prin conversie, în CO_2. Acesta este absorbit într-o celulă conductometrică, care conţine $Ba(OH)_2$. Variaţia conductivităţii soluţiei este dată de concentraţia oxigenului.

b) Determinarea conţinutului de apă în soluţii foarte concentrate. Metoda se bazează pe faptul că conductivitatea soluţiei creşte cu creşterea conţinutului de apă. Aşa se urmăreşte procesul de cristalizare în industria zahărului.

Determinarea apei în lichide organice. Conținutul de apă într-o serie de solvenți organici miscibili cu apa (alcool, acetonă), poate fi determinat pe baza variației solubilității unor substanțe anorganice sau a gradului de disociere al unui acid slab, cu conținutul în apă al dizolvantului. Astfel, dacă la amestecul alcool etilic-apă se adaugă sulfat de calciu, se observă o creștere a conductivității, odată cu creșterea conținutului în apă. Pentru determinarea conținutului în apă a unui astfel de solvent, se folosesc curbe de etalonare cu cantități de apă cunoscute. Măsurătorile conductometrice se mai folosesc în industria acidului sulfuric, pentru controlul concentrației acestuia, în industria hîrtiei și celulozei, pentru analiza leșiilor sulfitice etc.

Titrarea conductometrică

Titrarea conductometrică se bazează pe variația conductibilității soluției cercetate în funcție de volumul de reactiv adăugat. Punctul de echivalență se determină grafic, prin intretăierea a două drepte, dintre care, una reprezintă valorile conductibilității înainte de punctul de echivalență, iar a doua, valorile conductibilității după punctul de echivalență. Variația conductibilității pînă la punctul de echivalență este dată de diferența mobilităților ionilor care se înlocuiesc în timpul titrării, iar cea după punctul de echivalență este dată de excesul de reactiv adăugat.

De exemplu în reacția:

$$(B^+ + A^-)+(C^+ + D^-) = BD + (C^+ + A^-) \qquad (3.39)$$

unde produsul BD poate fi o substanță puțin disociată, o combinație complexă sau un precipitat, variația conductibilității, pînă la punctul de echivalență, depinde de diferența mobilităților ionilor B^+ și C^+, care își schimbă locul în cursul titrării.

Se pot întîlni următoarele cazuri generale:

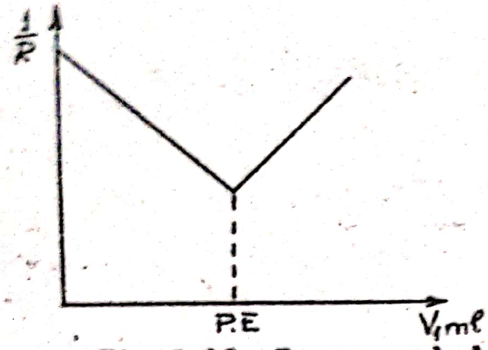


Fig.3.12. Forma curbei de titrare în cazul în care $\lambda_{0B^+} > \lambda_{0C^+}$

a) Dacă mobilitatea ionului B^+ este mai mare decît a ionului C^+, care îi ia locul în timpul titrării, atunci odată cu adaosul de reactiv CD, conductibilitatea soluției scade liniar pînă la punctul de echivalență, atinge un minim, apoi crește datorită excesului de reactiv. Forma curbei de titrare, în acest caz, e redată în fig.3.12. O astfel de curbă se obține la titrarea acizilor tari cu baze tari, cînd ionul foarte mobil H^+($\lambda^0_{H^+}$ = = 315) este înlocuit de ionul metalic, mai puțin mobil.

b) Dacă mobilitatea ionului B^+ este mai mică decît a ionului C^+, atunci, odată cu adaosul de reactiv CD, conductibilitatea crește de la început, puțin cîte puțin, pînă la punctul de echivalență, apoi crește mult mai mult, datorită excesului de reactiv (fig.3.13). O astfel de curbă se obține în cazul titrării $CdCl_2$ cu K_2S, cînd ionul Cd^{2+} ($\lambda^0_{Cd^{2+}}$ = 48) este înlocuit de ionul de potasiu mai mobil ($\lambda^0_{K^+}$ = 65).

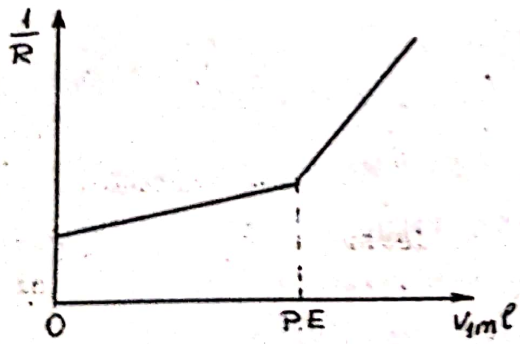


Fig.3.13. Curba de titrare conductometrică în cazul în care $\lambda^0_{B^+} < \lambda^0_{C^+}$.

c) Dacă mobilitatea ionului B^+ este aproape identică cu a ionului C^+, pînă la punctul de echivalență, conductibilitatea soluției rămîne constantă, iar după punctul de echivalență, conductibilitatea crește datorită excesului de reactiv (fig.3.14). O astfel de curbă se obține în cazul titrării Ag NO_3 cu o soluție de $BaCl_2$ ($\lambda^0_{Ag^+}$ = 54; $\lambda^0_{Ba^{2+}}$ = 55).

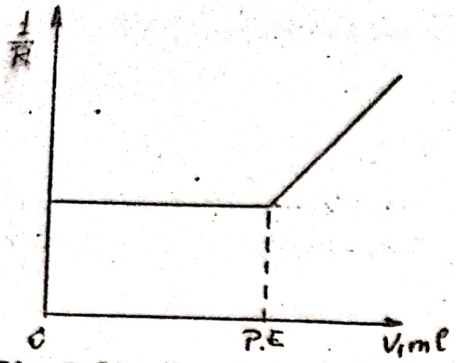


Fig.3.14. Forma curbei de titrare conductometrică în cazul în care $\lambda^{\circ}_{B^+} \approx \lambda^{\circ}_{C^+}$.

Titrarea conductometrică se aplică în cazurile în care are loc o variație suficientă a conductibilității în timpul titrării. Astfel, ea se aplică la reacțiile de neutralizare, de deplasare, de precipitare și de complexare. In cazul reacțiilor de oxido-reducere, mediul fiind, de obicei, puternic acid sau bazic, conductibilitatea nu variază în timpul titrării, deoarece modificarea conductibilității datorită reacției este mascată de prezența ionilor H^+ sau OH^-. Prezența unui exces mare de electrolit indiferent, de asemenea, maschează variația conductibilității. Pentru punerea în evidență a punctului de echivalență în reacțiile care se efectuează în prezența unui exces mare de electrolit indiferent, Kies și Tan au construit o celulă de conductibilitate cu o constantă foarte mare (ℓ = 1 m, diametrul = 1 mm). Rezultate mai bune au fost obținute de Liteanu și Hîrtopeanu, prin intercalarea unei membrane ionitice între cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate. Punctul de echivalență se sesizează datorită schimbării rezistenței membranei (fig.3.15).

In titrarea conductometrică este necesar ca volumul soluției a cărei conductibilitate se măsoară, să se modifice foarte puțin. Din această cauză, concentrația reactivului trebuie să fie de 20 pînă la 1000 ori mai mare decît a soluției ce se titrează. Dacă volumul reactivului adăugat întrece cu 2% volumul soluției de titrat, este necesar să se facă corecția de volum, multiplicînd valoarea conductibilității găsite cu raportul: $\frac{v_0 + v}{v_0}$, unde v_0 - este volumul inițial, iar v - volumul reactivului adăugat.

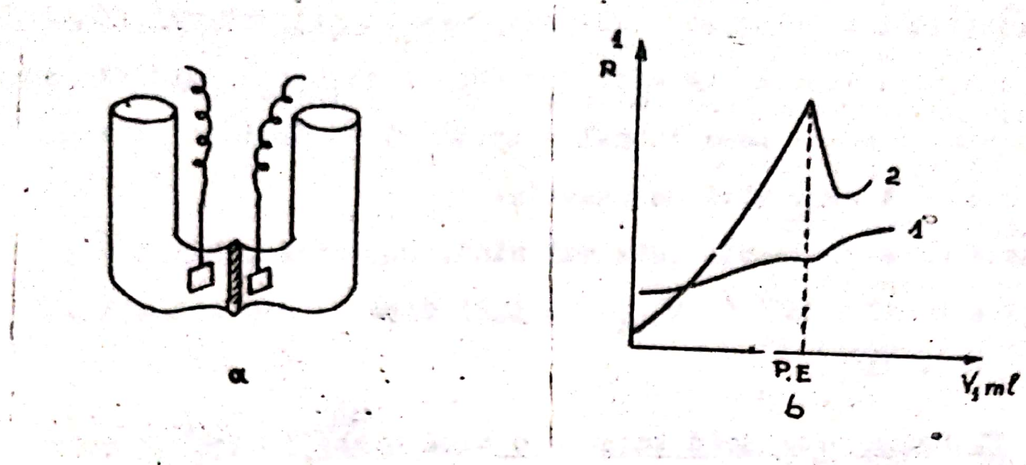


Fig.3.15. a. Celulă de titrare conductometrică după Liteanu şi Hîrtopeanu; b - curba de titrare (HCl 0,14n, şi NaCl 5 molar) cu NaOH 0,1 moli/ℓ ; 1 - în absenţa membranei; 2 - în prezenţa membranei ionitice.

Cazuri particulare de titrare conductometrică

Titrări acido-bazice.

In cazul acestor titrări, reacţia constă în înlocuirea ionilor de hidrogen cu cationul bazei:

$$H^+ + X^- + M^+ + OH^- = H_2O + M^+ + X^- \quad (3.40)$$

1. Titrarea unui acid tare cu o bază tare (HCl-NaOH) este redată în fig.3.16, în care linia punctată reprezintă contribu-

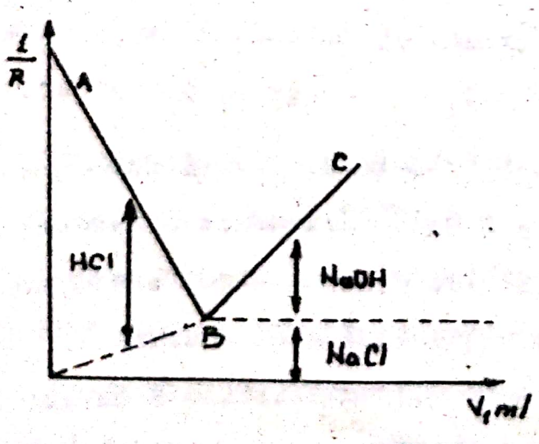


Fig.3.16.

Titrarea conductometrică a HCl cu NaOH.

ţia sării formate (NaCl) la conductibilitatea totală a soluţiei. Conductibilitatea soluţiei descreşte de-a lungul dreptei AB pînă ce concentraţia ionilor de hidrogen atinge valoarea dată de produsul ionic al apei. De-a lungul dreptei BC conductibilitatea creşte datorită excesului de reactiv.

Panta acestei drepte este mai mică, datorită mobilităţii mai mici a ionilor OH^- ($\lambda^{o}_{OH^-}$ = 168) faţă de cea a ionilor H^+ ($\lambda^{o}_{H^+}$ = 315).

2. <u>Titrarea unui acid tare cu o bază slabă</u> ($HCl-NH_3$) este redată în fig.3.17. La începutul titrării, cînd din sistem dispar ionii H^+, cu mobilitate mare, conductibilitatea scade mult. După atingerea punctului de echivalenţă, conductibilitatea rămîne practic constantă, deoarece baza slabă, NH_4OH, fiind puţin disociată, (disocierea este retrogradată de sărurile de amoniu formate în cursul titrării) nu conduce curentul electric.

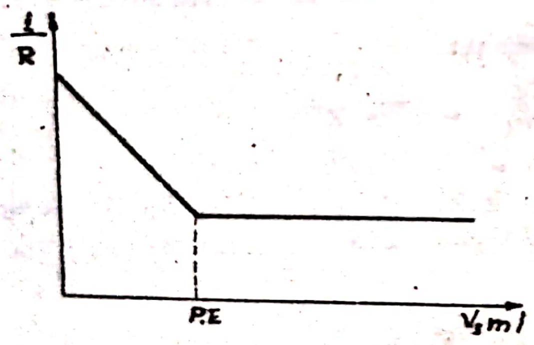


Fig.3.17.

Titrarea conductometrică a unui acid tare cu o bază slabă.

3. <u>Titrarea unui acid slab cu o bază tare</u> . La titrarea acizilor slabi (ex.acidul boric, K_a = 6.10^{-10})conductibilitatea creşte, datorită creşterii concentraţiei sării a cărei conductibilitate depăşeşte conductibilitatea acidului slab disociat. După punctul de echivalenţă, creşterea conductibilităţii devine mai accentuată datorită apariţiei în sistem a ionilor OH^- (fig.

3.18, curba 5). Dacă acidul nu este prea slab, ionizarea acestuia nu mai este neglijabilă, iar curba de titrare corespunde curbei 4 sau 3. Astfel, luînd cazul titrării acidului acetic (K_a = 1,8.10^{-5}) cu NaOH, conductibilitatea scade datorită blocării ionilor H^+ prin neutralizare. In acelaşi timp, pe măsură ce acetatul de sodiu format disociază, ionii Ac^- deplasează echilibrul de disociere a acidului acetic şi în felul acesta conductibilitatea scade

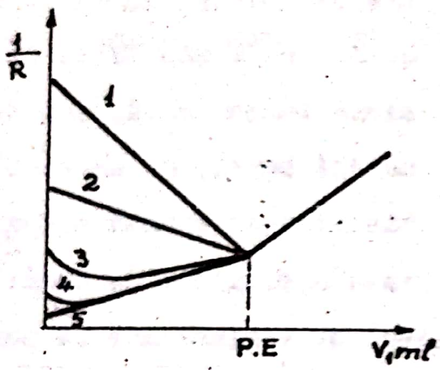


Fig.3.18. Titrarea conductometrică a unor acizi de tărie diferită cu bază tare:
curba 1 - acid tare, HCl;
2 - acidul dicloracetic K=5.10^{-2}
3 - " monocloracetic K=1,6.10^{-3}
4 - " acetic K = 1.8.10^{-5}
5 - " boric K = 6.4.10^{-10}

şi mai mult. Prin adăugarea, în continuare, a hidroxidului de sodiu, conductibilitatea ionilor de sodiu şi de acetat depăşeşte pe cea a acidului acetic şi conductibilitatea soluţiei de acid acetic începe să crească. In felul acesta se explică minimul de pe curbele 4 şi 3 din fig.3.18. Poziţia minimului este cu atît mai apropiată de punctul de echivalenţă cu cît acidul este mai tare (curbele 2 şi 1).

<u>Titrarea unui acid slab cu o bază slabă.</u>

In cazul titrării unui acid slab cu o bază slabă, curba de titrare este redată în fig.3.19. Se observă că după punctul de echivalenţă conductibilitatea rămîne constantă, deoarece disocierea excesului de bază este mult retrogradată de sarea formată în cursul titrării. La titrarea acizilor şi bazelor cu pKa între

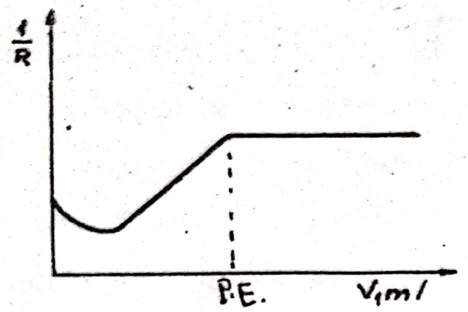


Fig.3.19. Curba de titrare conductometrică a unui acid slab cu o bază slabă.

4 şi 7, punctul de echivalenţă se poate sesiza uşor, dacă titrarea se efectuează cu hidroxid de amoniu. La acizi foarte slabi, cu o constantă de disociere foarte mică, cum este acidul boric, nu se poate face titrarea cu o bază slabă, cum este hidroxidul de amoniu, deoarece, datorită hidrolizei, punctul de echivalenţă nu poate fi localizat. In jurul acestui punct, curba este puternic rotunjită. In acest caz se poate face o dublă titrare. O porţiune din soluţie se titrează cu o bază tare (NaOH) şi o altă porţiune egală, se titrează cu NH_4OH de aceeaşi concentraţie cu NaOH. Punctul de echivalenţă este localizat prin intersecţia curbelor corespunzătoare excesului de bază tare şi bază slabă (fig.3.20). Acizii sau bazele cu valori ale pK_a mai mari decît 11, sînt imposibil a fi titrate, întrucît din cauza hidrolizei accentuate, conductibilitatea creşte continuu, fără să se poată observa clar punctul de inflexiune. Pentru a elimina acest neajuns este indicat să se folosească soluţii concentrate.

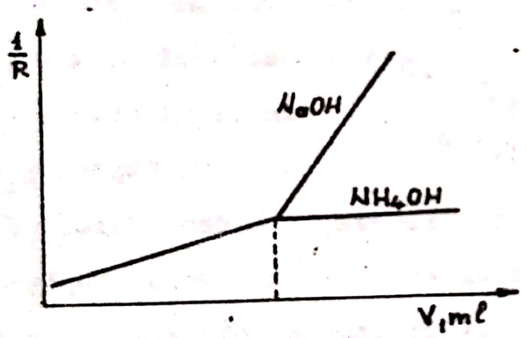


Fig.3.20. Determinarea concentraţiei unui acid foarte slab printr-o dublă titrare.

Titrarea amestecurilor de acizi.

Un avantaj important al metodei conductometrice este posibilitatea titrării amestecurilor de acizi sau baze. Pentru ames-

tecurile de acizi tari cu acizi slabi, prin titrare cu baze tari (curba A fig.3.21) sau cu baze slabe (curba B, fig.3.21), se obțin două puncte corespunzătoare punctelor de echivalență. La începutul titrării conductibilitatea scade liniar datorită neutralizării acidului tare. Apoi, în apropierea primului punct de

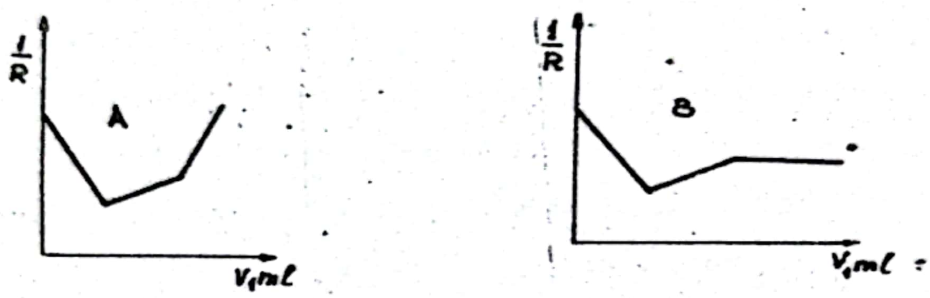


Fig.3.21. Titrarea amestecurilor formate din acizi tari cu acizi slabi: A - titrarea cu o bază tare,
B - titrarea cu o bază slabă.

echivalență începe neutralizarea acidului slab, conductibilitatea, crescînd pînă la consumarea acestuia, după care excesul de bază tare duce la o nouă creștere, sau o staționare, în cazul bazei slabe. Acizii polibazici pot fi considerați ca amestecuri de acizi de diferite tării, corespunzînd la diferite stadii de ionizare. Ca exemplu se poate lua acidul oxalic, care reprezintă un amestec echimolecular de acid tare și de acid slab. Curbele de titrare sînt redate în fig.3.22. Inițial, conductibilitatea descrește datorită îndepărtării ionilor de hidrogen rezultați din disocierea completă a acidului oxalic. Apoi

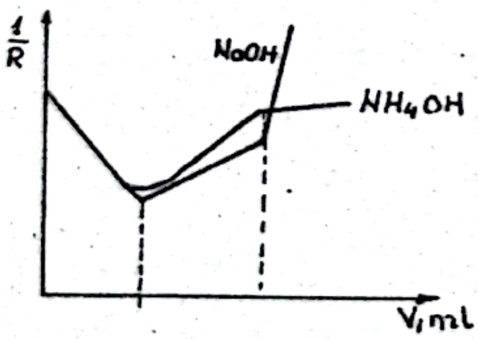


Fig.3.22. Titrarea acidului oxalic cu NaOH și NH_4OH.

urmează o creştere a conductibilităţii pe măsură ce acidul slab $HC_2O_4^-$ este consumat şi înlocuit cu $C_2O_4^{=}$ şi cationii introduşi de soluţia titrantului.

După neutralizarea completă a acidului slab, se produce o creştere accentuată, în cazul titrării cu o bază tare sau o creştere foarte slabă, în cazul titrării cu hidroxid de amoniu. Se poate titra şi un amestec de doi acizi slabi, cu condiţia ca între mobilităţile celor doi anioni să fie o diferenţă suficientă pentru a se putea sesiza primul punct de echivalenţă. Astfel, în cazul titrării acidului carbonic, care în prima treaptă de disociere este un acid slab ($K_1 = 3.10^{-7}$) şi un acid foarte slab în a doua treaptă de disociere ($K_2 = 6.10^{-11}$), cu NaOH, curba de titrare este redată în fig.3.23. Creşterea conductibilităţii pe prima porţiune a curbei corespunde bicarbonatului de sodiu, iar creşterea mai pronunţată a conductibilităţii pe a doua porţiune a curbei, corespunde carbonatului de sodiu. Panta primei drepte este mai mică întrucît mobilitatea ionului HCO_3^- este mai mică decît a ionului $CO_3^=$.

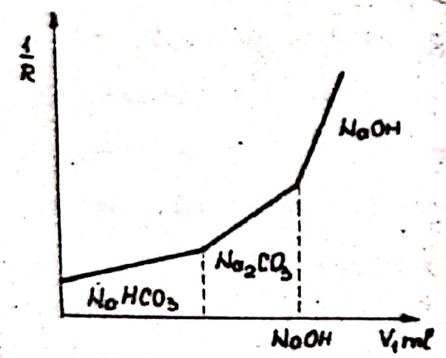


Fig.3.23.-Titrarea conductometrică a acidului carbonic cu NaOH.

<u>Titrarea prin reacţii de deplasare</u>

In principiu, titrările prin reacţii de deplasare, sînt titrări în care acidul sau baza slabă sînt deplasaţi din sarea lor de către un acid sau o bază tare. De exemplu, dacă se titrează o sare a unui acid slab şi a unei baze tari cu un acid tare:

$$NaCH_3COO + H\,Cl = HCH_3COO + NaCl$$

sau sarea unui acid tare şi a unei baze slabe cu o bază tare:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$$

se obţin curbele din fig.3.24.

In cazul în care anionul acidului cu care se titrează (acid tare) are o mobilitate mai mare decît a anionului sării, se obţine curba 1, iar în cazul invers, se obţine curba 2. Se pot titra săruri ale acizilor organici: benzoaţi, nicotinaţi etc., cu o soluţie titrată a unui acid tare. In cazul titrării Na_3PO_4 cu HCl, (fig.3.25), prima porţiune a curbei corespunde reacţiei de deplasare:

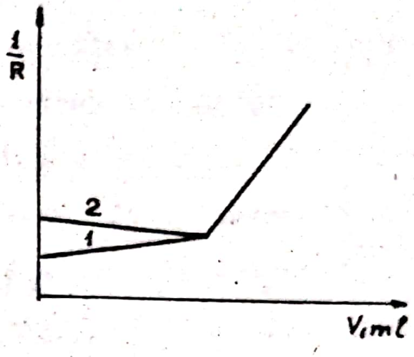


Fig.3.24. Titrarea prin reacţii de deplasare:
1 – $NaCH_3COO$ cu HCl;
2 – NH_4Cl cu NaOH.

$$\frac{Na_3PO_4}{3} + HCl = NaCl + Na_2PO_4;\ K_{HPO_4} = 10^{-12}$$

A doua porţiune a curbei corespunde reacţiei:

$$Na_2HPO_4 + HCl = NaCl + NaH_2PO_4 \quad K_{H_2PO_4} = 10^{-7}$$

A treia porţiune, corespunzătoare acidului tare, este acoperită:

$$NaH_2PO_4 + HCl \longrightarrow KaCl + H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{H_3PO_4} = 10^{-2}$$

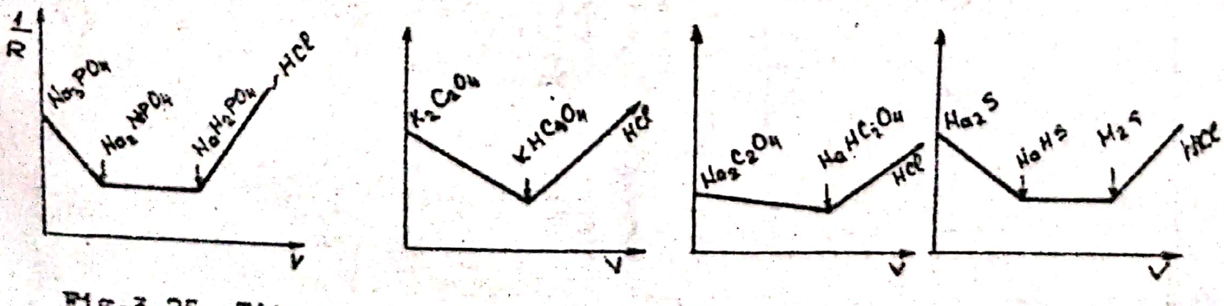


Fig.3.25. Titrarea conductometrică a sărurilor acizilor polibazici cu un acid tare.

Se observa acelaşi lucru şi la titrarea cu HCl a $K_2Cr_2O_4$ şi a $Na_2C_2O_4$, pe cînd la titrarea Na_2C_2 apare pe curbă punctul corespunzător a poziţiei H_2C_2 (fig.3.25).

Observaţii. In cazul reacţiilor de neutralizare punctul de echivalenţă se pune cu atît mai bine în evidenţă cu cît constanta de disociere a electrolitului este mai mare. Pentru ca curba să aibă un cot cît mai ascuţit este necesar ca produsul dintre concentraţia acidului supus titrării şi constanta lui de disociere să fie mai mare de $5 \cdot 10^{-7}$: $C \cdot K > 5 \cdot 10^{-7}$.

Titrarea amestecurilor este cu atît mai uşoară cu cît constantele de disociere ale celor doi componenţi sînt mai diferite.

Titrarea prin reacţii de precipitare

Reacţiile de precipitare pot fi folosite în titrările conductometrice, pe baza scoaterii unui ion din soluţie şi înlocuirea lui cu un altul. Exactitatea măsurărilor, în acest caz, depinde de viteza formării precipitatului, de solubilitatea precipitatului şi de fenomenele de coprecipitare. Cu cît precipitatul format este mai solubil, curba de titrare este mai rotunjită în jurul punctului de echivalenţă şi sfîrşitul titrării este mai greu de observat. In fig.3.26 este arătat efectul solubilităţii AgCl asupra punctului de echivalenţă, pentru concentraţii diferite de $AgNO_3$. Linia întreruptă marchează curba reală.

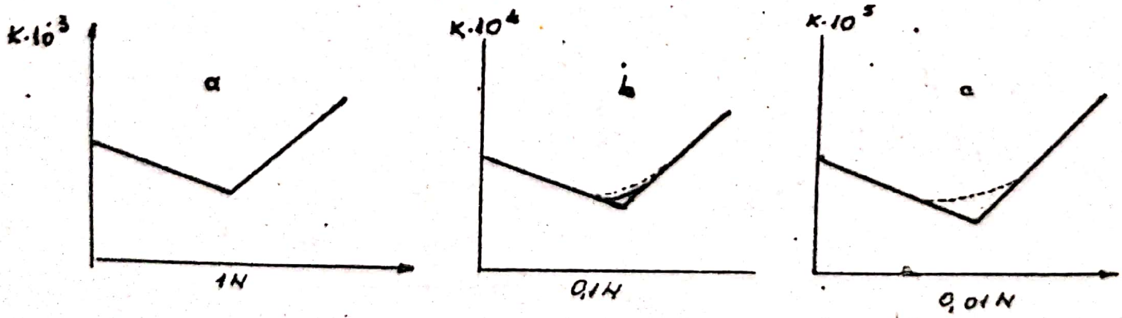


Fig.3.26. Titrarea conductometrică a $AgNO_3$ cu LiCl. a.$AgNO_3$ 0,01 N cu LiCl 1N; b-$AgNO_3$ 0,001 N cu LiCl 0,1 N; c - $AgNO_3$ 0,0001 N cu LiCl 0,01 N.

Pentru obținerea unor curbe nete este bine să se folosească soluții mai concentrate. După Kolthoff se obțin rezultate încă satisfăcătoare la titrarea soluțiilor 0,1 normale, dacă solubilitatea precipitatului format nu este mai mare de $5 \cdot 10^{-5}$ moli/l, respectiv pentru soluții 0,001 normale, produsul de solubilitate $P_s \leq 5 \cdot 10^{-9}$. In multe cazuri se poate micșora solubilitatea, prin adăugare de solvenți neapoși; de exemplu, la titrarea plumbului cu ionul sulfat, se poate folosi alcoolul etilic.

Un efect analog se poate obține prin titrare la temperatură scăzută; această titrare este eficace în cazul precipitatelor a căror solubilitate prezintă coeficienți mari de temperatură.

In ceea ce privește cationul sării cu care se efectuează titrarea, acesta trebuie astfel ales încît conductibilitatea cationului care precipită și este scos din sistem, să fie mai mare decît a celui cu care se face titrarea. De aceea în cazul precipitării ionului Ag^+ ($\lambda^o_{Ag^+}$ = 62), dintre clorurile de Li (λ^o = 39); Na (λ^o = 50) sau K (λ^o = 79) cea mai indicată este LiCl. Acést lucru reiese din fig.3.27.

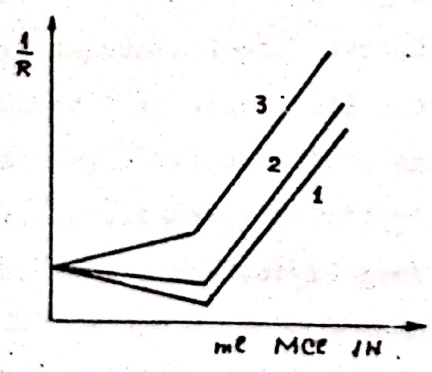


Fig.3.27. Efectul cationului asupra punctului de echivalență la titrarea conductometrică a $AgNO_3$ cu diferite cloruri:

1-LiCl; 2-NaCl; 3-KCl.

Titrarea conductometrică prin reacții de precipitare poate fi aplicată și la titrarea unui amestec de ioni diferiți cu același reactiv. De exemplu, în cazul titrării unei soluții ce conține ioni de bariu (λ^o = 63,6) și de plumb (λ^o = 73) cu sulfat de potasiu

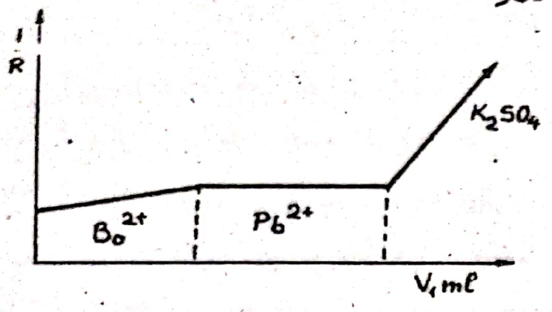


Fig.3.28. Titrarea conductometrică a amestecului de Ba^{2+} şi Pb^{2+} cu K_2SO_4.

(λ^{0} = 73,5) (25°C), curba titrării are forma din fig.3.28. Dacă se produc coprecipitări, determinările amestecurilor de ioni sînt mai puţin precise. Titrările conductometrice prin reacţii de precipitare pot fi combinate şi cu reacţii de neutralizare, făcînd posibilă determinarea unor amestecuri. Astfel, H_2SO_4 şi $CaSO_4$ pot fi titraţi conductometric cu $Ba(OH)_2$, obţinîndu-se două puncte de echivalenţă distincte. Primul punct corespunde neutralizării acidului; iar al doilea, sulfatului. In general, la titrarea conductometrică de precipitare se folosesc următorii agenţi de titrare:

$AgNO_3$ pentru ionii Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, CrO_4^- ;
$Pb(NO_3)_2$ " " I^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2}, MoO_4^{2-};
$Ba(CH_3COO)_2$ pentru ionii CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}.

In titrările conductometrice de precipitare trebuie să se ţină seama de o serie de factori care pot produce erori. Astfel, contaminarea electrodului datorită aderării precipitatului rezultat, sau ocluziunea ionilor în precipitat, duce la o rotunjire a curbei în domeniul punctului de echivalenţă. De asemenea, precipitarea incompletă din timpul efectuării titrării, datorită formării lente a precipitatului, duce la obţinerea unui punct de echivalenţă eronat. Un efect analog are şi obţinerea, în timpul titrării, a unui precipitat de compoziţie neconstantă.

Titrarea conductometrică prin reacţii de complexare

Reacţiile de complexare pot fi, de asemenea, utilizate în titrări conductometrice, dacă complecşii formaţi sînt puţin

disociaţi, adică suficient de stabili.

Astfel, complexonii formează cu o serie de metale, complecşi cu o stabilitate mare, care permite utilizarea lor în acest scop. De exemplu, sarea disodică a acidului etilendiaminotetracetic (complexon III), se utilizează la titrarea cuprului, zincului, plumbului.

Recent, în titrările acido-bazice, s-au introdus solvenţi neapoşi, în special, pentru titrarea acizilor şi bazelor organice foarte slabe.

Solvenţii cu constanţă dielectrică joasă suprimă disocierea electrolitului şi deci produc o micşorare a conductibilităţii soluţiei. Pe de altă parte, un solvent hidrofob poate mări solubilitatea unor acizi organici; de asemenea, solvenţii mai bazici decît apa măresc disocierea acizilor slabi şi suprimă disocierea bazelor tari. Deci, condiţiile de titrare pot fi substanţial îmbunătăţite prin alegerea convenabilă a solventului.

<u>Precizia determinărilor conductometrice</u>. Precizia determinărilor e legată, pe de o parte, de precizia cu care se determină conductibilitatea (precizia punţii) şi pe de altă parte, de precizia citirii volumului de reactiv şi precizia reprezentării grafice. In condiţii favorabile se poate atinge o precizie mai mică de 1% (⟶ 0,1%).

<u>Limitările şi sursele de erori în titrarea conductometrică</u>

1. Variaţia slabă a pantei curbei de titrare la punctul de echivalenţă. Această dificultate face ca o serie de sisteme să nu se preteze la o analiză prin titrare conductometrică. Această limitare se poate datora, fie sistemului, fie prezenţei electrolitului indiferent (străin) în concentraţie mare. Aşa de exemplu, majoritatea sistemelor oxido-red. nu se pretează la titrări conductometrice, întrucît soluţiile de titrat sînt foarte acide (exemplu, în cazul $KMnO_4$, $Cr_2O_7K_2$ etc.) sau conţin o sare

suplimentară (titrările iodometrice). O variaţie slabă a pantei se poate datora şi unor concentraţii foarte mici sau în cazul folosirii electroliţilor slabi.

2. Mărirea volumului soluţiei în timpul titrării ca urmare a adaosului de reactiv. Această eroare sistematică poate fi redusă, fie utilizînd o soluţie titrată cu o concentraţie de cel puţin 20 ori mai mare decît a soluţiei de titrat, fie multiplicînd conductibilitatea determinată experimental cu raportul

$$\frac{v + v_0}{v_0}.$$

3. Nu se obţine o curbă netă la punctul de echivalenţă. Acest lucru poate fi provocat de hidroliza, ionizarea sau solubilitatea compusului rezultat din reacţie. Cînd această curbură se află în vecinătatea punctului de echivalenţă, cum se întîmplă de obicei, punctul de echivalenţă se poate localiza prin extrapolarea părţilor liniare.

4. Variaţia temperaturii, aduce, de asemenea, erori mari la analiza prin titrări conductometrice.

In general, titrarea conductometrică se aplică cînd nu este posibilă titrarea obişnuită.

Avantajele titrării conductometrice. Titrarea conductometrică are o serie de avantaje, atît faţă de titrarea cu indicator, cît şi faţă de alte metode titrimetrice:

- se poate aplica soluţiilor colorate şi soluţiilor tulburi;
- se poate aplica soluţiilor la care nu se poate folosi titrarea potenţiometrică (o solubilitate prea mare a precipitatului); acest lucru este posibil întrucît la titrarea conductometrică nu este necesar ca citirea rezultatelor să se facă riguros în punctul de echivalenţă, ci în domeniul în care solubilitatea precipitatului e micşorată mult (exces de reactiv sau exces de substanţă de analizat);
- se poate aplica soluţiilor foarte diluate.

3.2.2. Conductometrie în înaltă frecvență (Oscilometrie)

3.2.2.1. Considerații generale.

Conductometria în înaltă frecvență diferă de cea în joasă frecvență prin aceea că electrozii, dacă există, sînt plasați în exteriorul celulei, iar la celulă se aplică un curent electric cu o frecvență mai mare de 1 MHz (pînă la cîteva sute de MHz). La trecerea unui astfel de curent prin celulă, sistemul chimic din celulă, se comportă, atît ca un conductor de curent, cît și ca un dielectric. In aceste condiții, schimbările din compoziția sistemului, vor afecta cele două componente ale impedanței, rezistența ohmică a sistemului R, care dă conductibilitatea și reactanța X, dependentă de capacitatea sistemului:

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \qquad (3.41)$$

Aparatul utilizat, impedantometru, poate fi construit în așa fel încît parametrul măsurat să fie dependent, fie de componenta rezistivă a impedanței, fie de componenta capacitivă, care, la rîndul lor, să depindă liniar de compoziția sistemului.

Aparatura utilizată pentru determinări la frecvență înaltă are trei părți principale: generatorul de frecvență (oscilatorul), care lucrează de obicei între 1 și 300 MHz, instrumentul de măsură, cu ajutorul căruia se măsoară anumiți parametrii ai sistemului și o celulă cuplată la cîmpul de înaltă frecvență.

Celulele utilizate sînt de trei tipuri: capacitive, inductive și combinate. Celulele capacitive au funcția condensatorului din circuitul oscilant, iar soluția din celulă se manifestă mai ales prin rezistența (conductibilității) ei și prin constanta dielectrică.

Celulele inductive sînt așezate în interiorul unei bobine inductive și în cursul determinărilor se va manifesta, în pri-

mul rînd, susceptibilitatea magnetică a soluţiei.

Celulele combinate sînt celule inductive, care în acelaşi timp, au şi caracter capacitiv. In prezent, celulele capacitive sînt cel mai des utilizate.

1. Circuitul capacitiv. Celula capacitivă este, de obicei, un vas cilindric din sticlă cu pereţi subţiri, cu două benzi metalice (din cupru sau din argint) prinse la exteriorul celulei, drept electrozi (fig.3.29).

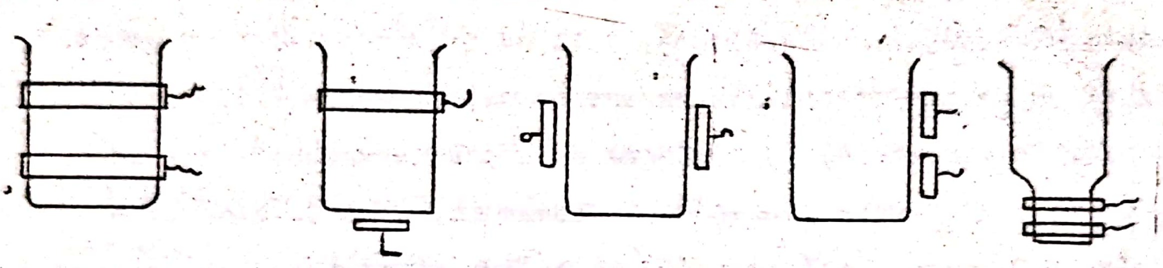


Fig.3.29. Tipuri de celule capacitive.

O celulă capacitivă plină cu o soluţie de conductivitate $\varkappa$ ($ohm^{-1}.cm^{-1}$) şi de constantă dielectrică ε, poate fi schematizată prin circuitul din fig.3.30.b.

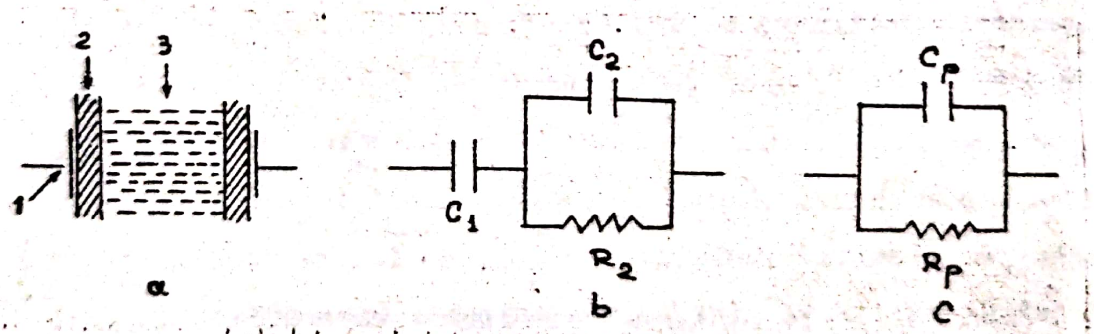


Fig.3.30. Circuitul echivalent al unei celule capacitive:
a - aspectul fizic: 1 - electrozi; 2 - pereţii celulei; 3 - soluţia;
b - circuitul echivalent al celulei, c - circuitul echivalent simplificat (paralel).

în care C_1 - reprezintă capacitatea condensatorului format din cei doi electrozi şi avînd ca dielectric pereţii de sticlă ai celulei; C_2 - capacitatea aceluiaşi sistem, avînd ca dielectric soluţia de electrolit, iar R_2 - reprezintă rezistenţa soluţiei.

Impedanţa sistemului chimic este dată deci de valorile lui R_2 şi C_2. Notînd cu S suprafaţa fiecăruia dintre electrozi (în cm^2) şi cu ℓ distanţa lor (în cm), vom avea:

$$C_2 = \frac{1,1\ \varepsilon\ S}{4\pi\ell}\ \text{(în pF)} \quad (3.42) \qquad \text{şi} \quad R_2 = \frac{\ell}{\varkappa\ S}\ \text{(în ohmi)} \quad (3.43)$$

In cursul titrării sau precipitării unui electrolit, variază numai conductivitatea $\varkappa$ şi deci numai rezistenţa, constanta dielectrică rămîne practic constantă. Din contra, la amestecarea a două lichide cu constante dielectrice diferite, ca de exemplu etanolul (ε = 25,6) şi apa (ε = 78,6), răspunsul aparatului corespunde la variaţiile lui C_2; rezistenta R_2 nu mai variază în acest caz.

Conductibilitatea ($\frac{1}{R_p}$) şi capacitatea (Cp) sistemului în înaltă frecvenţă, pot fi scrise în funcţie de conductibilitatea, K, în joasă frecvenţă, cu ajutorul relaţiilor:

$$\frac{1}{Rp} = \frac{K\ w^2 C_1^2}{K^2 + w^2(C_1 + C_2)^2} \qquad (3.44)$$

$$C_p = \frac{C_1 K^2 + w^2(C_1 C_2^2 + C_2 C_1^2)}{K^2 + w^2(C_1 + C_2)^2} \qquad (3.45)$$

în care $w = 2\pi f$ (= pulsaţia curentului), iar f - frecvenţa în Hz.

In fig.3.31 este redată grafic dependenţa dintre conductibilitatea în înaltă frecvenţă şi cea din joasă frecvenţă.

Cînd K este foarte mic, termenul K^2 de la numitorul relaţiei (3.44) poate fi neglijat şi $\frac{1}{Rp}$ este direct proporţional

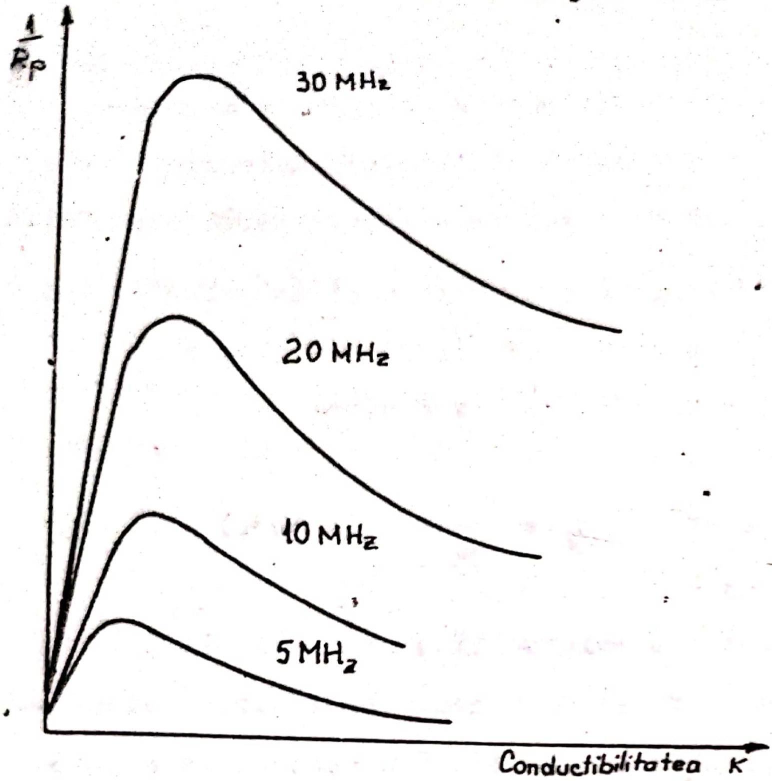


Fig.3.31. Dependența conductibilității în înaltă frecvență de conductibilitatea în joasă frecvență, pentru diferite frecvențe.

cu K. Cînd K este foarte mare, π^2. $(C_1 + C_2)^2$ poate fi neglijat și $\frac{1}{R_p}$ este invers proporțional cu K. Intre aceste două situații extreme, curba are un maxim, Cu cît frecvența este mai mare, cu atît valorile lui K, corespunzătoare maximului valorii $\frac{1}{R_p}$ sînt mai mari. De asemenea, valorile maxime ale conductibilității în înaltă frecvență cresc cu creșterea frecvenței. Valoarea capacității în înaltă frecvență, conform relației (3.43) depinde numai de conductibilitatea în joasă frecvență K. Ea crește odată cu creșterea conductibilității în joasă frecvență, tinzînd către o valoare limită, egală cu C_1, cînd $K \longrightarrow \infty$ (fig.3.32).

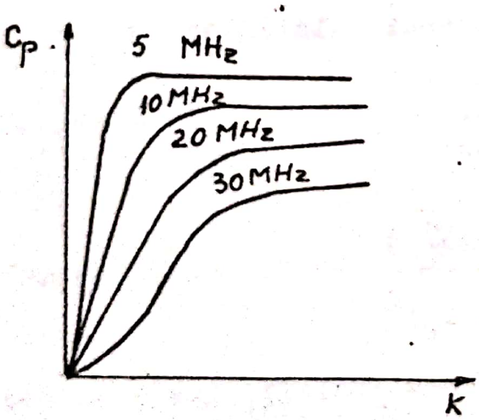


Fig.3.32. Dependența capacității în înaltă frecvență de conductibilitatea în joasă frecvență, la diferite frecvențe.

2. Circuitul inductiv. Celula inductivă este formată dintr-un vas de sticlă plasat în interiorul unei bobine, care face parte dintr-un circuit oscilant (fig.3.33,a).

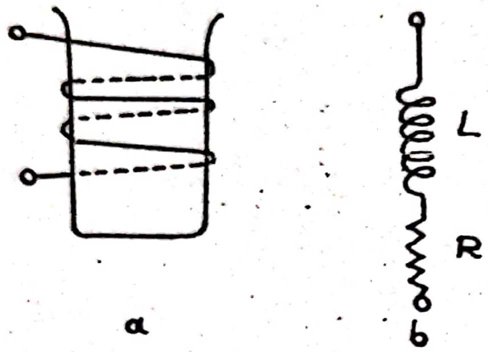


Fig.3.33. Celula inductivă în circuitul electric echivalent:
a. Celulă inductivă;
b.Circuitul electric echivalent al celulei inductive.

Circuitul electric echivalent al celulei inductive e reprezentat în fig.3.33b, în care R - rezistența ohmică a soluției și L - inductanța, în serie. Soluția teoretică a acestui sistem este mult mai complicată, întrucît intervin și alți parametri, cum ar fi permeabilitatea magnetică sau constanta dielectrică a solventului și a soluției, care în timpul titrării poate varia mult, în special la substanțe organice.

Celula inductivă este folosită relativ rar în practica analitică.

3.2.2.2. Aparatura pentru măsurători în înaltă frecvență

Aparatura folosită la măsurători în înaltă frecvență se compune dintr-un oscilator electronic, un instrument de măsură și o celulă alimentată cu energia electromagnetică de la oscilator.

1. Oscilatoare. In practică și-au găsit aplicarea două tipuri de oscilatoare: cu grilă și cu cristal controlat ale cărui frecvențe sînt mai stabile decît ale altor tipuri. Oscilatorul cu cuarț controlat se bazează pe efectul piezoelectric al cristalului de cuarț, care poate vibra numai la o frecvență dată de proprietățile lui mecanice.

In fig.3.34. este dată schema de principiu a oscilatorului cu grilă.

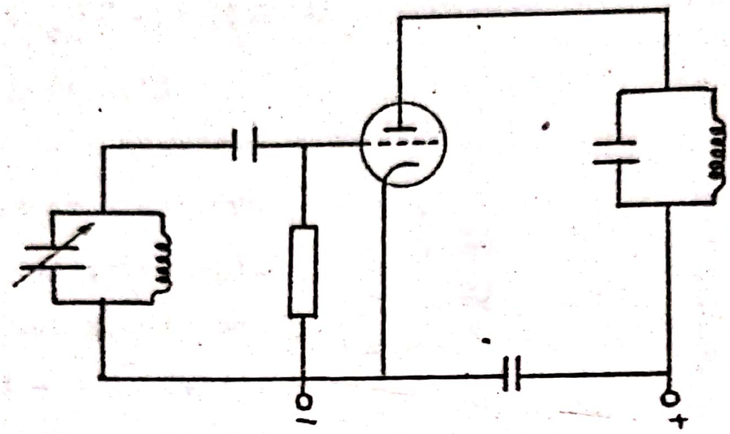


Fig.3.34. Schema de principiu a oscilatorului cu grilă.

2. <u>Celule</u>. Există trei tipuri de celule: capacitive, inductive şi combinate. De obicei se foloseşte o celulă capacitivă. Aceasta se conectează la circuitul anodic sau de grilă a oscilatorului. Deoarece impedanţa măsurată depinde de forma celulei şi chiar de nivelul lichidului în ea, este necesar să se lucreze cu aceeaşi celulă, care, în general, este indicată pentru un anumit tip de aparat. Electrozii celulei au formă de benzi metalice şi pot fi aşezaţi ca în fig.3.29.

3. <u>Procedee pentru efectuarea măsurătorilor</u>. Schimbările produse în sistemul chimic din celula aparatului de măsură, pot fi puse în evidenţă prin măsurarea unor parametrii ai oscilatorului afectaţi de aceste schimbări: frecvenţa oscilatorului, intensitatea curentului anodic sau al grilei, tensiunea etc.

Se pot folosi următoarele procedee:

a. <u>Măsurarea rezonanţei</u>. In general, nu se face măsurarea directă a frecvenţei oscilatorului, (variaţii foarte mici), ci se măsoară variaţia rezonanţei. In acest scop, frecvenţa este asociată cu o altă frecvenţă stabilă, a cărei valoare este egală cu a celei de măsurat (fig.3.35).

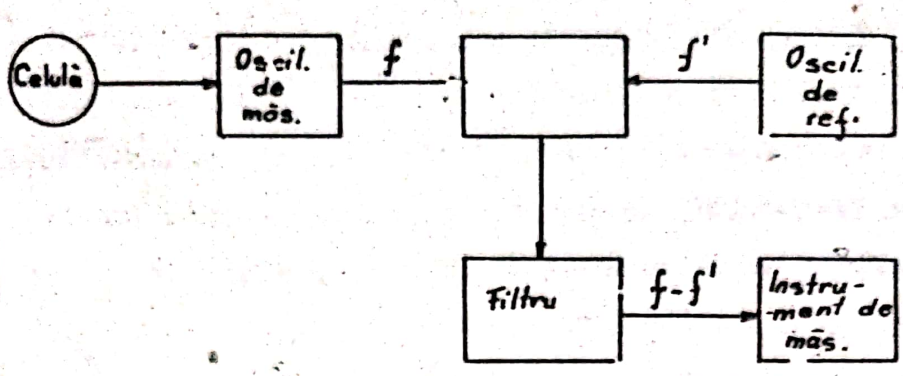


Fig.3.35. Schema bloc a circuitului de măsurare prin rezonanță: măsurarea variației frecvenței.

Variația frecvenței de rezonanță se poate măsura și ca o variație a curentului anodic sau de grilă.

In astfel de cazuri celula se conectează la circuitul grilei sau la anodul tubului electronic. Dacă aceste circuite sînt în rezonanță, curentul anodic al tubului electronic este minim și al grilei de control la maxim (fig.3.36).

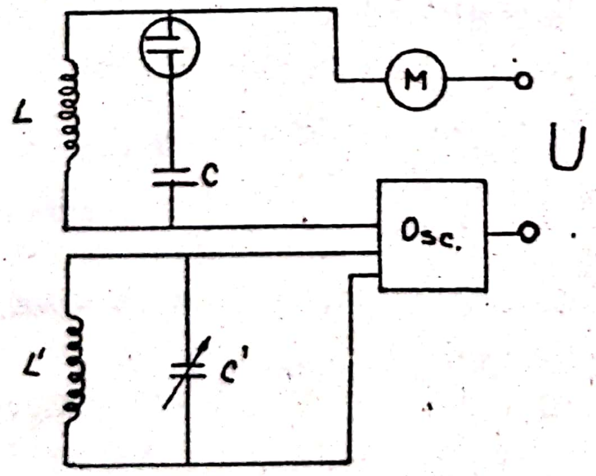


Fig.3.36.

Schema circuitului de măsurare prin rezonanță: măsurarea variației în curentul anodic;
L,L' – inductanța circuitului anodic și al grilei;
C,C' – capacitățile în circuitul anodic și al grilei;
M – miliampermetru;
U – sursa de tensiune.

b) Măsurarea factorului $Q = (w L)/R$. Acest factor caracterizează frecvența circuitului oscilant. Dacă acest circuit include o celulă cu un sistem chimic, atunci schimbările în compoziția sistemului vor cauza o schimbare a capacității (sau inductanței) și a rezistenței și deci o schimbare a lui Q (fig. 3.37).

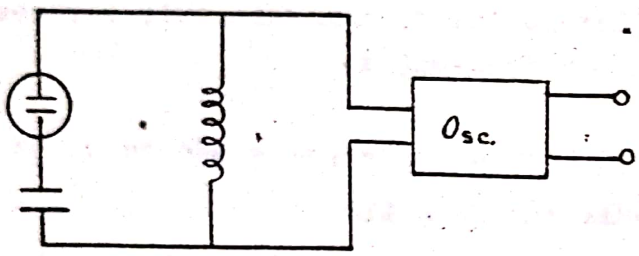


Fig.3.37

Schema circuitului de măsurare a lui Q;

U – tensiunea măsurată.

c) Măsurarea impedanței. Cînd o impedanță cunoscută este conectată în serie cu celula, la un instrument pentru măsurarea tensiunii înalte, o schimbare în impedanța celulei se va reflecta ca o schimbare în această tensiune (fig.3.38).

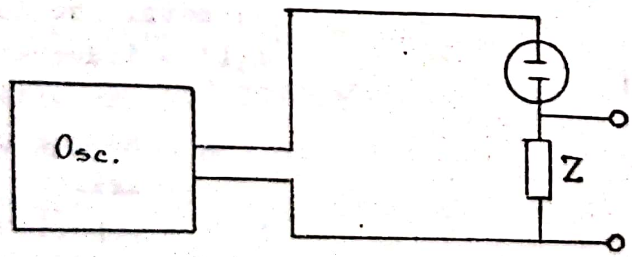


Fig.3.38

Schema circuitului de măsurare a impedanței celulei;

Z – impedanța cunoscută.

d) Măsurători în punte. Un braț al punții este format din celulă, conectată în serie cu o capacitate măsurată, și o rezistență variabilă (fig.3.39), iar al doilea braț constă din două rezistențe fixe.

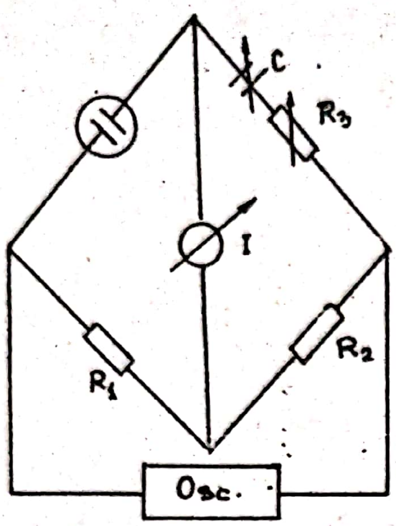


Fig.3.39. Schema unei punți pentru măsurători în înaltă frecvență:
R_1, R_2 - rezistențe fixe;
R_3 - rezistență variabilă;
I - instrument de zero;
C - condensator cu capacitate cunoscută.

In practică aceste metode de bază sînt modificate sau combinate. Diferite firme produc titrimetre de înaltă frecvență sau dialcometre sub diferite nume comerciale. In general, aparatele utilizate în impedantometrie funcționează pe baza variației, fie a factorului Q (impedentometre Q - metrice), fie a rezistenței (impedantometre de rezistență), fie a reactanței sistemului (impedantometre de reactanță).

3.2.2.3. Aplicații ale măsurătorilor în înaltă frecvență

1. Titrarea în înaltă frecvență. Măsurătorile impedantometrice se utilizează, în primul rînd, la indicarea punctului de echivalență. Schimbările chimice din sistem, în cursul titrării, au ca urmare, variații în răspunsul instrumentului care reflectă variațiile conductibilității sau ale proprietăților dielectrice ale soluției în cursul titrării. Astfel, în funcție de tipul impedantometrului folosit, se vor obține două tipuri de curbe de titrare:

- curbe de conductibilitate, în cazul în care se folosește un impedantometru care reflectă variațiile conductibilității;
- curbe de capacitate, în cazul în care impedantometrul va reflecta variația proprietăților dielectrice ale sistemului.

In cazul curbelor de conductibilitate, se pot obţine trei tipuri de curbe (fig.3.40), care, în general, prezintă punctele

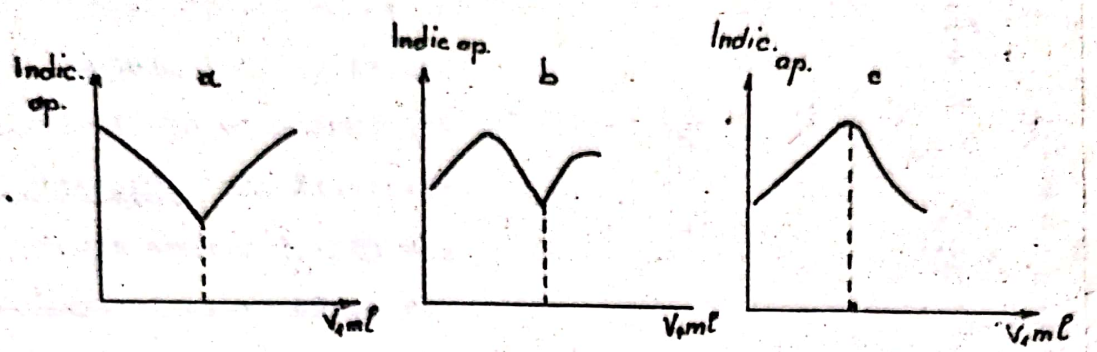


Fig.3.40. Curbe de titrare în înaltă frecvenţă.

de echivalenţă mai pronunţate. Curbele de tipul (a) se obţin pentru cazul în care conductibilitatea în joasă frecvenţă variază în porţiunea ascendentă a curbelor din fig.3.31; cele de tipul (b) se obţin, în cazul cînd K variază în domeniul maximului, iar curbele de tipul (C), cînd variază în porţiunea descedentă. Cele trei tipuri de curbe se pot obţine pentru aceeaşi soluţie, dar lucrînd cu frecvenţe diferite (fig.3.41). De asemenea, aceste curbe se pot obţine şi în cazul cînd se lucrează la aceeaşi frecvenţă, dar folosind soluţii de concentraţie diferită (fig.3.42).

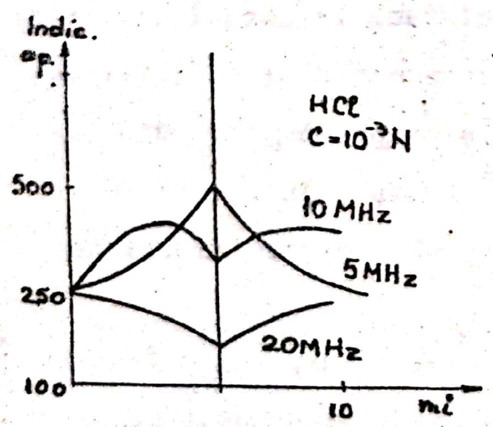


Fig.3.41.Curbe de titrare în înaltă frecvenţă(la diferite frecvenţe).

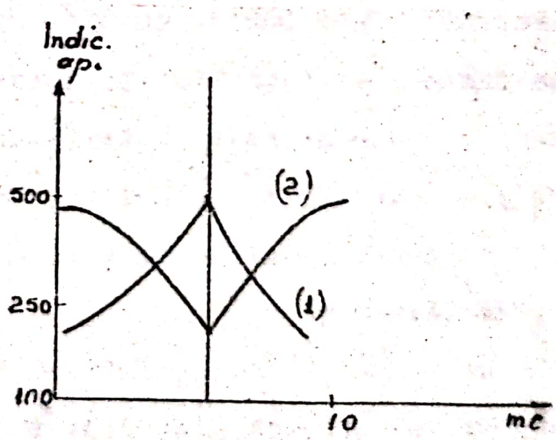


Fig.3.42. Curbe de titrare în înaltă frecvenţă (frecv.= 5 MHz).
Curba(1):0,02 NHCl cu NaOH 0,2 N
curba(2):0,005 NHCl cu NaOH 0,05 N.

Să presupunem că conductibilitatea în joasă frecvenţă se micşorează de la K_1 la K_2 în cursul titrării şi apoi creşte la K_3, conform curbei din fig.3.43 cu valorile:

Volumul (ml)	K în ohm^{-1}, cm^{-1}
2,0	K_1 = 0,00253
5,0	K_2 = 0,00092
6,0	K_3 = 0,00140

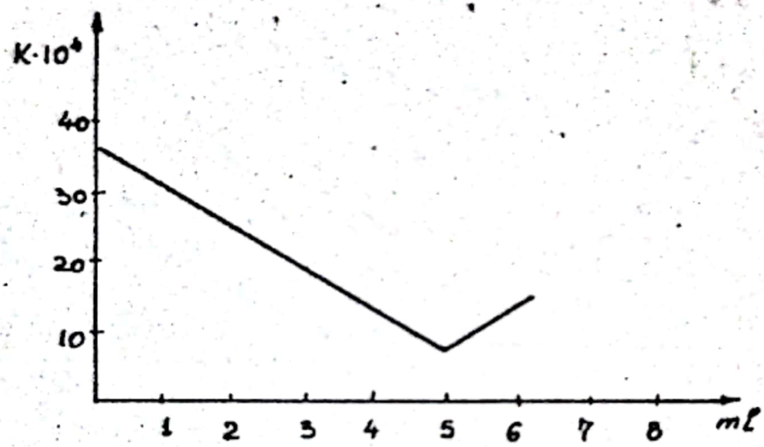


Fig.3.43. Variaţia conductibilităţii în cursul titrării în joasă frecvenţă.

Punctele situîndu-se la dreapta răspunsului maxim al aparatului pentru frecvenţa f_1(fig.3.44),curba titrării va fi de tipul $\wedge$ (fig.3.45 , f_1).

Pentru frecvenţa f_2, punctele K_1, K_2, K_3 se situează de o parte şi alta a maximului. In acest caz curba titrării va fi de forma $\wedge\wedge$ (f_2, fig.3.45).

In general, metodele de titrare în înaltă frecvenţă au sensibilitatea mai mică, faţă de cele în joasă frecvenţă, fapt care rezultă din relaţia:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{K_m^2 C_1^2}{K^2 + w^2(C_1+C_2)^2}$$

Dacă în această relație valoarea lui K este mică, se obține $\frac{1}{R_p} = K \frac{C^2}{(C_1+C_2)^2}$ în care $\frac{C_1^2}{(C_1 + C_2)^2}$ este mai mic decît unitatea. Rezultă deci că valoarea lui K este înmulțită cu un factor subunitar. In cazul curbelor de titrare de capacitate ($C_p = f(v)$ acestea au o formă analoagă curbelor din titrarea conductometrică clasică (fig.3.47).

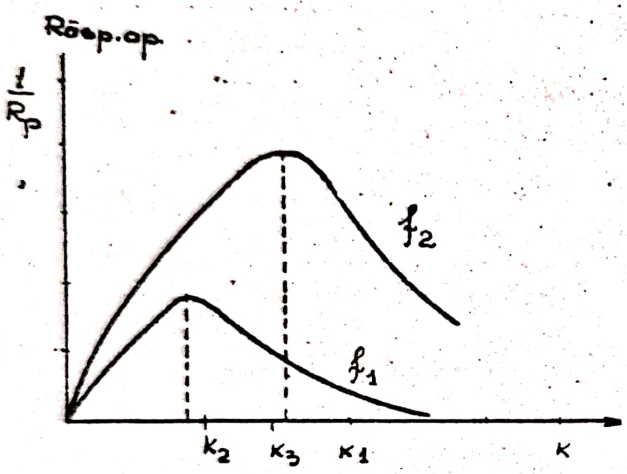


Fig.3.44. Curbele de răspuns al unui impedantometru.

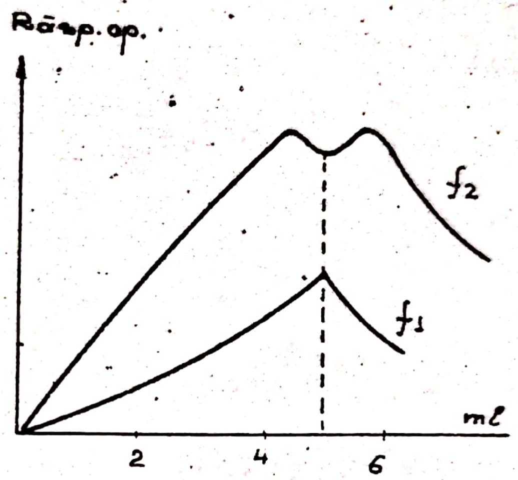


Fig.3.45. Curbe de titrare.

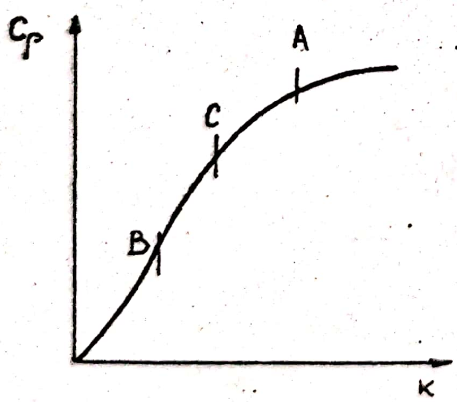


Fig.3.46. Variația lui C_p cu variația lui K.

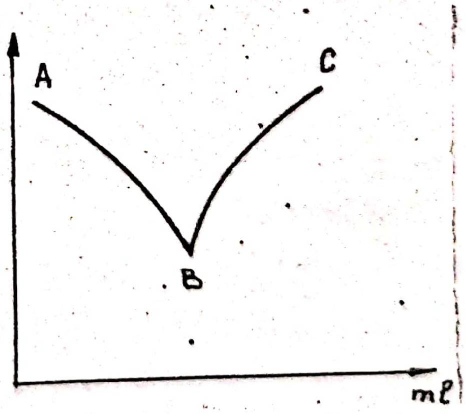


Fig.3.47. Forma curbei de titrare de capacitate.

In principiu, titrările impedantometrice se pot aplica în acele cazuri în care se aplică și conductometria obișnuită. Deoarece variațiile mari ale conductibilității au loc în titrările acido-bazice, acestea sînt cele mai des folosite. Astfel, s-au efectuat titrări ale acizilor slabi, ale acizilor polibazici și ale amestecurilor de acizi sau baze. In tabelul 3.8 sînt date cîteva exemple de titrări acido-bazice. Au fost folosite și medii neapoase.

Tabelul 3.8

Titrări acido-bazice

Acizi	Baze	Solvenți
HCl	NaOH,KOH,$Ba(OH)_2$	apă
H_2SO_4	NaOH, NH_4OH	apă
Acetic,maleic,tartic ftalic, picric	NaOH	apă
Fenoli, enoli,imide	LiOH	apă
Săruri de alcaloizi și baze organice slabe	NaOH	apă-alcool
H_2SO_4	KCH_3CO_2	acid acetic glacial[x]
$HClO_4$	baze org.;săruri de acizi carboxilici	
Ftalic	metoxid de sodiu	metanol
oxime	"	dimetilformamidă
Ftalic	CH_3NH_2	anilină
Benzoic,salicilic	KOH în alcool	piridină

In tabelul 3.9 sînt date exemple pentru titrări de precipitare:

---

x H_2SO_4 Se comportă ca un monoacid în acești solvenți

$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons HSO_4^- + CH_3COO\,H_2^+$$

Tabelul 3.9

Titrări prin precipitare

Ionii de precipitat	Reactivii
Cl^-, Br^-	$AgNo_3$, $Hg\ NO_3$
F^-	$Th(NO_3)_4$, $La(CH_3CO_2)_3$
SO_4^{2-}	$Ba(CH_3COO)_2$;$Pb(NO_3)_2$
CNS^-	$AgNO_3$, $Hg\ NO_3$
CrO_4^{2-}	$BaCl_2$
$C_2O_4^2$	$Th(NO_3)_4$
Mg^{2+},Ca^{2+}	$(NH_4)_2\ C_2O_4$
Ba^{2+},Tl^+,Pb^{2+}	$K_2Cr_2O_7$
Ag^+, Cu^{2+}	$K_4Fe(CN)_6$

Metoda se aplică la titrări complexometrice, cu EDTA, pentru Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, UO_2^{2+} La^{3+}. S-a utilizat, de asemenea, şi piridina pentru ionii Ni^{2+},Cu^{2+}, Zn^{2+}, şi dimetilglioxima pentru ionii Ni^{2+}.

2. Determinarea concentraţiei unor specii neionice.

Măsurătorile în înaltă frecvenţă pot fi utilizate şi la analiza unui amestec de doi sau, în unele cazuri, chiar trei componenţi neionici. Analiza se bazează pe proprietăţile dielectrice diferite ale componenţilor respectivi, utilizînd curbe etalon. Astfel au putut fi determinate amestecuri de alcool-apă; acetonă-apă; hexan-benzen; o- şi p-xilen; anilină - nitrobenzen etc.

Amestecurile a trei componenţi pot fi determinate dacă unul dintre componenţii amestecului poate fi separat cantitativ din sistem. Astfel a fost analizat amestecul de metiletilcetonă-benzen-apă. In acest caz, pentru determinarea apei, se măsoară frecvenţe, înainte şi după deshidrarea sistemului,

iar apoi metiletilcetona și benzenul în amestec, folosind o curbă etalon.

3. Determinarea vitezei de reacție.

Măsurătorile în înaltă frecvență sînt utilizate la determinarea vitezelor de reacție, relativ rapide, cum ar fi cele de hidroliză a esterilor. De asemenea, se poate efectua controlul reacțiilor de polimerizare.

4. Detectarea zonelor în coloanele cromatografice.

Măsurătorile în înaltă frecvență pot fi folosite la înregistrarea continuă a variației compoziției eluenților de la coloanele cromatografice. In acest caz, electrozii pot fi așezați la capătul coloanei cromatografice sau pot fi deplasați de-a lungul coloanei, obținîndu-se o înregistrare continuă a compoziției diferitelor zone cromatografice.

5. Controlul proceselor tehnologice în flux continuu

Prin măsurători în înaltă frecvență este posibilă urmărirea variației compoziției într-un flux tehnologic continuu, dacă aparatul pentru înaltă frecvență răspunde la schimbările de conductibilitate, sau de constantă dielectrică ale diverselor materiale. In acest mod, se poate face, de exemplu, controlul în flux continuu al conținutului în toluen în rafinării.

Prin măsurători în înaltă frecvență se poate face controlul medicamentelor ambalate în fiole. In acest caz cei doi electrozi se atașează fiolei pentru control.

3.3. Metoda potențiometrică

3.3.1. Noțiuni de bază

Metoda potențiometrică se bazează pe măsurarea tensiunii (forței) electromotoare (FEM) a unei celule electrochimice formată dintr-un electrod indicator scufundat în soluția de analizat și un electrod de referință.

Electrodul indicator este electrodul al cărui potențial de electrod este funcție de activitatea (și deci de concentrația) ionului studiat, iar electrodul de referință este electrodul cu potențial de electrod constant și cunoscut.

Ca urmare, forța electromotoare a unei astfel de celule electrochimice (pilă), care este dată de diferența potențialelor celor doi electrozi, este funcție de activitatea ionului de studiat și deci permite determinarea concentrației acestuia în soluție. Există două tehnici de lucru. Astfel, cînd curentul în sistem este nul și reacția de electrod ajunge la echilibru, tehnica de lucru poartă numele de potențiometrie la curent zero sau simplu potențiometrie. Această tehnică de lucru se aplică, atît la determinarea directă a activității (concentrației), pe baza relației existente între potențialul de electrod și activitatea ionilor din soluție, cît și la determinarea indirectă a concentrației, folosind tehnica titrării potențiometrice.

Dacă reacția de electrod ajunge lent la echilibru, stabilirea punctului de echivalență poate fi îmbunătățită; lăsînd să treacă curent prin sistem. Această tehnică poartă numele de potențiometrie la curent constant.

Potențial de electrod. Definit electrochimic, un electrod este un conductor electronic în contact cu un conductor ionic. Conform acestei definiții, orice metal introdus în soluția ionilor săi devine un electrod. Potrivit concepției lui Nernst,

ionii metalici din rețeaua cristalină a electrodului metalic, sub influența moleculelor polare de apă din soluția în care se găsește cufundat, se vor hidrata, trecînd în soluție. In acest caz electrodul metalic, neutru inițial din punct de vedere electric, capătă sarcini negative, datorită electronilor rămași necompensați, atrăgînd spre suprafața metalului ioni pozitivi, trecuți în soluție. In acest caz, la suprafața metal-soluție, se formează un strat dublu electric, care poate fi comparat cu un condensator de dimensiuni moleculare (fig.3.48).

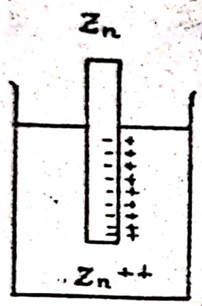


Fig.3.48. Formarea stratului dublu electric la interfața metal-soluție.

In aceste condiții, la un moment dat, după trecerea în soluție a unei cantități relativ mici de ioni, la interfața metal-soluție se stabilește un echilibru dinamic (care împiedică dizolvarea mai departe a metalului, corespunzînd unei anumite diferențe de potențial ce apare în stratul dublu electric.

In această categorie intră o serie de metale, în special metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, precum și Zn, Cd,Ni etc. Pentru o altă categorie de metale, cum sînt Cu, Ag, Au etc., se constată, din contra, o tendință de a capta ioni din soluție și deci stratul dublu electric va avea o repartiție a sarcinilor electrice inversă cazului precedent.

Astfel, prin cufundarea unui electrod metalic în soluția ionilor săi, la interfața metal-soluție se stabilește echilibrul:

$$Me^{n+} + ne \rightleftharpoons Me \qquad (3.46)$$

ca urmare a procesului care are loc.

Intr-o tratare mai modernă, folosind noțiunea de potențial chimic μ , se consideră că ionii metalici trec din faza în

care potenţialul chimic este mai mare, în faza în care potenţialul lor chimic este mai mic, aceste potenţiale chimice egalîndu-se în cele două faze pentru momentul în care se atinge echilibrul dinamic. Valoarea potenţialului de electrod (adică a diferenţei de potenţial care se stabileşte în stratul dublu electric,(în condiţiile echilibrului dinamic), depinde, pe de o parte, de natura metalului introdus în soluţie, şi pe de altă parte, de activitatea ionilor respectivi în soluţie.

Expresia potenţialului de electrod poate fi dedusă din condiţia generală de echilibru, conform căreia, la echilibru, valoarea potenţialului termodinamic al lui Gibbs (G), care exprimă lucrul util maxim al unei transformări reversibile, este egal cu zero:

$$A_{max.} = - \Delta G = 0 \qquad (3.47)$$

In cazul proceselor de electrod, această relaţie necesită însă o completare, deoarece, la trecerea ionilor prin stratul dublu electric, trebuie să se efectueze, în afară de acest lucru "chimic" (datorit potenţialului chimic μ) şi un lucru electric, datorit diferenţei de potenţial existente în stratul dublu electric, pe care trebuie să-l străbată. In aceste condiţii, echilibrul menţionat mai înainte, se stabileşte la interfaţa metal-soluţie, pentru acea diferenţă de potenţial (potenţial de electrod), pentru care suma (algebrică) dintre lucrul corespunzător variaţiei potenţialului chimic, $\Delta\mu$ şi lucrul electric pur, trebuie să fie egală cu zero. Această sumă este denumită potenţial electrochimic $\bar{\mu}$.

Astfel, cînd un mol de ioni n valenţi străbate o diferenţă de potenţial E, se efectuează un lucru electric egal cu nFE; variaţia potenţialului termodinamic la temperatură şi presiune constantă este:

$$- \Delta G = \Delta\mu + nFE = \Delta\bar{\mu} \qquad (3.48)$$

Cînd la interfaţa metal-soluţie s-a stabilit echilibrul dinamic, $- \Delta G = 0$ şi deci

$$\Delta\bar{\mu} = \Delta\mu + nFE = 0 \qquad (3.49)$$

Variaţia potenţialului chimic $\Delta\mu$ este dată de relaţia:

$$\Delta\mu = \mu_{metal} - \mu_{soluţie} \qquad (3.50)$$

conform convenţiei europene, după care reacţiile de electrod se scriu ca reacţii de reducere:

$$M_e^{n+} + ne \rightleftharpoons M_e$$

iar potenţialul de electrod este dat de diferenţa dintre potenţialul metalului şi cel al ionilor din soluţie : $E = E_{metal} - E_{sol}$

(In convenţia americană reacţiile de electrod se scriu ca reacţii de oxidare:

$$M_e \longrightarrow M_e^{n+} + ne$$

iar potenţialul de electrod este dat de diferenţa dintre potenţialul ionilor din soluţie şi cel al metalului: $E = E_{sol.} - E_{met.}$)

Ca urmare relaţia (3.49) devine:

$$\Delta\bar{\mu} = \mu_{metal} - \mu_{sol.} + nFE = 0 \qquad (3.51)$$

Potenţialul chimic al ionilor din soluţie este corelat cu activitatea acestora prin relaţia cunoscută din termodinamică:

$$\mu_{sol} = \mu_o + RT \ln a_{Me^{n+}} \qquad (3.52)$$

unde μ_o reprezintă potenţialul chimic-standard al ionilor pentru o soluţie de activitate $a_{Me^{n+}} = 1$. Dacă expresia(3.52) se introduce în ecuaţia (3.51) se obţine:

$$\mu_{met} - \mu_o - RT \ln a_{Me^{n+}} + nFE = 0 \qquad (3.53)$$

din care, separînd termenul care conţine potenţialul de electrod E, rezultă:

$$nFe = \mu_e - \mu_{met} + RT \ln a_{Me^{n+}} \qquad (3.54)$$

Dacă se împarte întreaga relaţie cu nF, se obţine:

$$E = \frac{\mu_e - \mu_{met}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \qquad (3.55)$$

Mărimile conţinute în primul termen sînt constante pentru un anume electrod şi se înglobează într-o constantă E^0, astfel că relaţia (3.55) devine:

$$E = E_e + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \qquad (3.56)$$

sau:

$$E = E_e + 2{,}303 \frac{RT}{nF} \log a_{Me^{n+}} \qquad (3.57)$$

Din această relaţie, cunoscută sub denumirea de relaţia lui Nernst, rezultă semnificaţia lui E_e, denumit potenţial-standard de electrod, şi care reprezintă valoarea potenţialului de electrod cînd electrodul respectiv este cufundat într-o soluţie a cărei activitate este egală cu unitatea;cunoaşterea valorilor potenţialelor standard de electrod permite compararea diferiţilor electrozi între ei. Pentru temperatura standard de 25°C, ecuaţia (3.57) devine:

$$E = E_e + \frac{0{,}059}{n} \log a_{Me^{n+}} \qquad (3.58)$$

Potenţialele electrozilor care produc ioni negativi, de exemplu; $(Pt)Cl_2Cl^-$; $(Pt)I_2J^-$ etc.), se calculează în acelaşi mod, doar termenul al doilea al relaţiei (3.57) sau (3.58) este negativ:

$$E = E_o - \frac{0{,}059}{n} \log a_{A^-} \qquad (3.59)$$

Valorile absolute ale potenţialelor standard de electrod nu se cunosc, întrucît nu este posibilă măsurarea individuală a unui potenţial de electrod. In schimb se cunosc valorile re-

lative ale acestor potenţiale, care au fost determinate în raport cu electrodul normal de hidrogen (EHN) pentru care s-a ales, în mod convenţional, un potenţial-standard egal cu zero.

Electrodul standard de hidrogen este format dintr-o sîrmă de platină, acoperită cu negru de platină, imersat în soluţie cu ioni de hidrogen la o activitate egală cu unitatea. Prin soluţie se trece hidrogen la presiunea de 1 atmosferă. Electrodul standard de hidrogen poate fi reprezentat prin:

$$Pt\ (H_2)\ /H_2\ (1\ atm.),\ H^+\ (aq)\ (a = 1)$$

iar reacţia de electrod:

$$2H^+\ (aq) + 2e \rightleftharpoons H_2$$

In tabelul (3.10) sînt date potenţialele standard şi reacţiile de electrod ale cîtorva electrozi. Din examinarea tabelului se observă tendinţa diferiţilor electrozi de a trimite sau de a capta ioni din soluţie, după cum valorile potenţialelor sînt negative sau pozitive. Un potenţial pozitiv denotă un agent de oxidare mai puternic decît ionul de hidrogen, iar un potenţial negativ denotă un agent de reducere mai puternic decît hidrogenul gazos în condiţii standard.

De obicei, în practică se folosesc potenţialele de electrod raportate la concentraţia speciilor care reacţionează la electrod: potenţial normal şi potenţial formal. Potenţialul normal se referă la concentraţia egală cu unitatea, iar potenţialul formal se referă la concentraţia formală (concentraţia analitică totală).

De exemplu, dacă anionul unui acid slab $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ reacţionează la electrod, potenţialul standard este calculat din activitatea lui A^-, potenţialul normal din concentraţia lui A^-, iar cel formal din concentraţia totală a acidului, adică

Tabelul 3.10

Valorile potenţialelor standard de electrod la 25°C

Electrodul	Reacţia de electrod	Potenţialul (V)
Li/Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	- 3,024
K/K^+	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	- 2,924
Na/Na^+	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	- 2,714
Zn/Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	- 0,761
Fe/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	- 0,441
Cd/Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	- 0,402
Sn/Sn^{2+}	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	- 0,140
H_2/H^+	$H^+ + e \rightleftharpoons 1/2\ H_2$	± 0,000
Cu/Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+ 0,340
Ag/Ag^+	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+ 0,799
Hg/Hg^{2+}	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+ 0,799
Br_2/Br^-	$1/2\ Br_2 + e \rightleftharpoons Br^-$	+ 1,066
Cl_2Cl^-	$1/2\ Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^-$	+ 1,358

$C = [HA] + [A^-]$.

Pentru determinarea potenţialelor de electrod, în afară de electrodul de hidrogen, care este mai puţin comod, se folosesc şi alţi electrozi de referinţă, în special electrozi de specia II-a, ca electrodul de calomel saturat (ECS), electrodul normal de calomel (ECN), de sulfat mercuros şi alţi electrozi. In acest caz, potenţialul de electrod măsurat va avea o valoare numerică diferită de cea faţă de EHN. De exemplu, dacă potenţialul unui electrod faţă de EHN, este de +0,5 V(25°C), atunci faţă de ECN este de +0,22 V, întrucît potenţialul ECN faţă de EHN este de +0,280 V (25°C). Din această cauză, este foarte important să se specifice, la determinarea potenţialelor, electrodul de referinţă.

<u>Forța electromotoare</u>. Prin celulă electrochimică (pilă galvanică) se înțelege o asociere de doi electrozi, care puși în contact printr-un conductor, sînt capabili să debiteze curent electric. Acest lucru se întîmplă cînd între cei doi electrozi există o diferență de potențial. Electrozii pot fi imersați în aceeași soluție electrodică sau în soluții electrodice diferite puse în contact. După felul reacției electrochimice ce are loc în celulă, celulele electrochimice se împart în celule reversibile, la care reacțiile la electrozi au loc numai la trecerea curentului și celule ireversibile, în care reacțiile la electrozi decurg și în absența curentului electric. Reacția totală dintr-o celulă electrochimică este de tip redox: la unul dintre electrozi (catod) are loc un proces de reducere, iar la celălalt (anod) un proces de oxidare. Dacă ambii electrozi sînt imersați în aceeași soluție electrodică, ei alcătuiesc o celulă electrochimică fără joncțiune sau fără transport. Dacă cei doi electrozi sînt imersați în soluții electrodice diferite, puse în contact, este vorba de o celulă electrochimică cu joncțiune, deci cu transport de materie, datorită difuziei ionilor la contactul celor două soluții electrodice.

In cazul unei celule fără joncțiune de tipul

$$Me_1/Me_1^{n+} \; , \; Me_2^{n+}/Me_2$$

în care linia simplă reprezintă interfața metal-soluție, expresia forței electromotoare (FEM) este dată de diferența potențialelor celor doi electrozi ce o alcătuiesc. Dacă cele două reacții de electrod sînt:

$$Me_1^{n+} + ne \longrightarrow Me_1 \qquad (3.60)$$
$$Me_2^{n+} + ne \longrightarrow Me_2$$

atunci potențialele celor doi electrozi, conform relației

(3.56) sînt:

$$E_1 = E_{o,1} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1^{n+}} \qquad (3.61)$$

$$E_2 = E_{o,2} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_2^{n+}} \qquad (3.62)$$

iar forța electromotoare a pilei va fi:

$$E_p = E_1 - E_2 = \left(E_{o1} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1^{n+}}\right) - \left(E_{o2} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1^{n+}}\right) \qquad (3.63)$$

sau:

$$E_p = E_{o,1} - E_{o,2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me_1^{n+}}}{a_{Me_2^{n+}}} \qquad (3.64)$$

Deci FEM a unei pile galvanice fără joncțiune este compusă din doi termeni, din care unul reprezintă diferența potențialelor standard ale celor doi electrozi, iar al doilea conține raportul activității celor doi ioni. Din relația (3.64) rezultă și semnificația forței electromotoare standard a unei pile: forța electromotoare pentru care activitatea ionilor în jurul ambilor electrozi este egală cu unitatea. La celulele cu joncțiune, de tipul

$$Me_1 \,/ Me_1^{n+} \;\|\; Me_2^{n+} \,/\, Me_2$$

expresia FEM nu se obține prin simpla scădere a potențialelor celor doi electrozi, întrucît la contactul celor două soluții electrodice (marcat prin linia dublă), are loc o difuzie a ionilor celor două soluții în ambele sensuri, datorită căreia se formează un strat dublu electric. Valoarea potențialului de joncțiune E_j, ce apare, depinde de natura ionilor (mobilitate), de mediu și chiar de tipul joncțiunii).

Potențialele de joncțiune mai apar atunci cînd cele două

soluţii electrodice diferă, prin valoarea pH-ului sau prin solventul utilizat. In cazul cînd apa este solventul comun şi valorile pH-ului soluţiilor se situează între pH = 2 şi pH = 12, valorile potenţialelor de joncţiune E_j nu depăşesc 3-4 mV.

FEM a unei celule cu joncţiune se va compune, deci, din diferenţa potenţialelor celor doi electrozi şi din potenţialul de joncţiune:

$$E_p = E_{e1} - E_{e2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me_1^{n+}}}{a_{Me_2^{n+}}} + E_j \qquad (3.65)$$

Intrucît valoarea lui E_j nu poate fi calculată cu precizie şi nici determinată experimental cu uşurinţă, în practică se folosesc diferite procedee care elimină sau menţin constantă valoarea acestui potenţial.

Astfel, pentru eliminarea potenţialului de joncţiune a cele două soluţii se pun în contact prin intermediul unei punţi cu soluţie saturată în unul din electroliţii: KCl, NH_4NO_3, KNO_3, la care cei doi ioni au mobilităţi aproape identice ($\lambda^{\circ}_{NH_4^+} = 63,6$; $\lambda^{\circ}_{NO_3^-} = 62,6$; $\lambda^{\circ}_{K^+} = 63,65$; $\lambda_{Cl^-} = 66,3$ (18°C). In fig.3.49 sînt redate principalele tipuri de joncţiune lichidă.

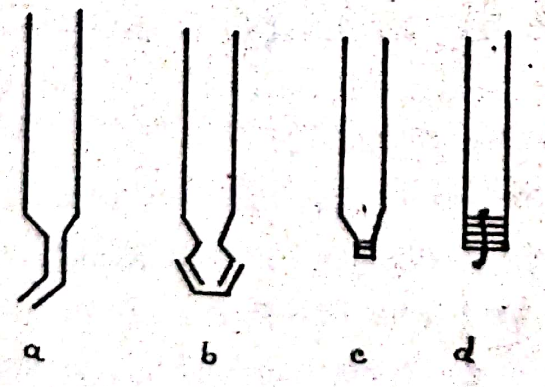


Fig.3.49

Tipuri de joncţiune lichidă:

a-joncţiune lichidă deschisă;
b-joncţiune cu manşon de sticlă rodat;
c-joncţiune cu pastilă poroasă;
d-joncţiune cu microcapilară

3.3.2. Determinarea experimentală a FEM

In general, determinarea precisă a FEM a unei pile nu se poate face direct cu un voltmetru obişnuit, de rezistenţă mică, deoarece pila va debita curent, care va trece prin spirele bobinei voltmetrului şi în consecinţă se va depărta de la condiţiile de reversibilitate termodinamică. In aceste condiţii voltmetrul măsoară numai tensiunea la borne, adică fracţiunea de FEM care a fost utilizată în exterior.

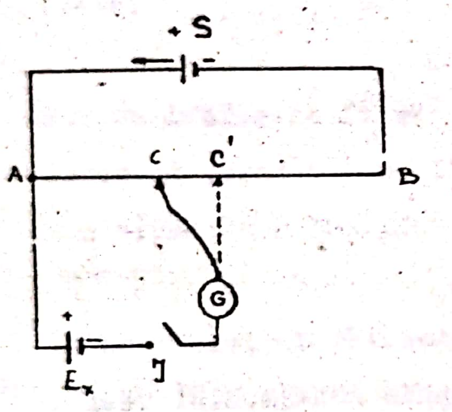


Fig. 3.50. Principiul metodei de compensare a lui Du Bois-Raymond-Poggendorff pentru determinarea FEM: S - sursa de curent(acumulator sau o baterie cu o FEM mai mare ca cea de determinat);AB-fir potenţiometric; C - cursor; I - întrerupător; G - galvanometru, ca instrument de zero; Ex.-FEM a pilei de cercetat

Condiţiile ideale de lucru, care corespund la o măsurare precisă a FEM sînt îndeplinite cînd pila nu debitează curent, ceea ce echivalează cu cazul cînd circuitul exterior este deschis. Metoda care corespunde acestor cerinţe şi care este metoda folosită curent este metoda lui Du Bois-Roymond-Poggendorff, denumită şi metoda compensării, întrucît FEM a pilei de cercetat se compensează cu o diferenţă de potenţial cunoscută şi egală ca mărime, cu cea determinată. Această metodă se realizează după schema redată în fig.3.50.

Celula electrochimică a cărei FEM se măsoară, se leagă la circuit cu polaritatea indicată în fig.3.50. Firul potenţiometric AB are o secţiune uniformă a cărei rezistenţă este proporţională cu lungimea. Acesta este întins pe o planşetă gradată în mm.

Pentru determinarea lui E_x se deplasează cursorul C pe firul potențiometric AB pînă cînd la închiderea circuitului cu întrerupătorul I, galvanometrul nu indică trecerea curentului. Rezistența AB, fiind calibrată, diferența de potențial între punctele A și C (V_{AC}), egală cu E_x, este dată de legea lui Ohm:

$$V_{AC} = E_x = I\, R_{AC} = I\, \rho\, \frac{\ell_{AC}}{s} \qquad (3.66)$$

unde:

I - intensitatea curentului care trece prin circuit;

ρ - rezistivitatea firului;

s - secțiunea;

ℓ_{AC} - lungimea firului potențiometric între punctul A și poziția cursorului.

Intrucît intensitatea curentului I nu se cunoaște, se mai obține o ecuație, efectuînd măsurarea cu o pilă a cărei FEM se cunoaște, E_W (pila Weston ; $B_{20}°C$ = 1,083 V). In acest caz, echilibrarea se va realiza pentru o altă poziție a cursorului C' pentru care se poate scrie ecuația:

$$V_{AC'} = E_W = I\, R_{AC'} = I\, \rho\, \frac{\ell_{AC'}}{s} \qquad (3.67)$$

Din ecuațiile (3.66 și 3.67) se obține valoarea lui E_x:

$$\frac{E_x}{E_W} = \frac{\ell_{AC}}{\ell_{AC'}} \quad \text{sau} \quad E_x = E_W \cdot \frac{\ell_{AC}}{\ell_{AC'}} \qquad (3.68)$$

Adoptînd acest procedeu, se elimină din calcul tensiunea sursei S (acumulatorului), care nu este suficient de constantă. Diviziunile scării pot fi etalonate pentru citirea directă a FEM. In fig.3.51 este redată forma și compoziția elementului Weston. FEM a acestui element scade cu temperatura, cu $4 \cdot 10^{-5}$V pentru un grad.

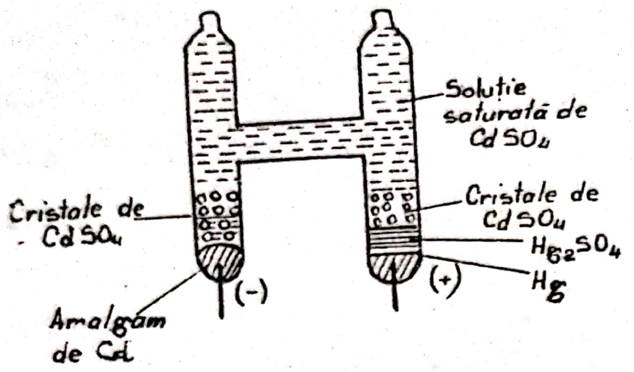


Fig.3.51. Elementul Weston.

3.3.3. Electrozi utilizați în potențiometrie.

Electrozii utilizați în potențiometrie pot fi clasificați după funcția pe care o îndeplinesc în cadrul celulei electrochimice: electrozi indicatori și electrozi de referință, și după natura sistemului electrochimic: electrozi de specia întîia, a doua, a treia, electrozi redox, electrozi de oxizi metalici, electrozi membrană.

3.3.3.1. Electrozi de specia întîia

1. Electrozi metalici. Acești electrozi sînt formați dintr-un metal în contact cu soluția unei sări solubile a metalului respectiv:

$$M/M^{n+} \,\|$$

Potențialul electrodului este determinat de reacția electrochimică:

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M \qquad (3.69)$$

și are o valoare determinată de ecuația lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \qquad (3.70)$$

Astfel, în cazul electrodului de cupru, reacția de electrod este:

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$$

și valoarea potențialului este:

$$E = E_{o\,Cu/Cu^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{2+}}$$

In cazul electrodului de argint, care constă dintr-un fir de argint în contact cu o soluţie de ioni de argint, potenţialului electrodului este dat de relaţia:

$$E = E_o + 0{,}059 \log a_{Ag^+}$$

sau

$$E = 0{,}7995 + 0{,}059 \log a_{Ag^+}$$

Electrodul de argint se utilizează ca electrod indicator în titrările potenţiometrice cu participarea ionilor de argint. Pentru ca potenţialul unui electrod metalic redat prin relaţia (3.70) să fie reproductibil şi stabil, este necesar ca reacţia electrodică să nu fie însoţită de reacţii secundare sau ca suprafaţa electrodului să fie alterată prin interacţiunea metalului cu moleculele solventului sau cu gazele din soluţie (O_2, CO_2 etc.).

Reacţiile secundare au loc, de obicei, în cazul în care în soluţie se găsesc ioni ai metalului în mai multe trepte de valenţă. Astfel, electrodul de mercur, Hg/Hg^{2+}, de specia întîi, nu poate funcţiona normal, întrucît se produce aproape total reacţia:

$$Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

Ca urmare, acest electrod va funcţiona reversibil, atît în raport cu ionii Hg^{2+}, cît şi cu ionii Hg_2^{2+}; în contact cu ionii Hg^{2+}, electrodul va avea potenţialul:

$$E = E_o + 0{,}029 \log a_{Hg^{2+}}$$

$$E_o = E^o_{Hg^{2+}/Hg} = 0{,}854\ V$$

iar în contact cu ionii Hg_2^{2+}:

$$E = E_o + 0{,}029 \log a_{Hg_2^{2+}}$$

unde

$$E_0 = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0,789\ V$$

Electrodul de mercur se utilizează ca electrod indicator la titrări potențiometrice în care participă, fie ionii Hg^{2+}, fie ionii Hg_2^{2+}. In fig.3.52 sînt redate cîteva forme comune ale electrodului de mercur. Forma cea mai comodă este tipul(b), un fir de aur acoperit cu un film de mercur. Electrozii de $Au/Au^{3+}\|$ sau de $Cu/Cu^{2+}\|$ funcționează satisfăcător, deși pe electrozi au loc reacțiile secundare:

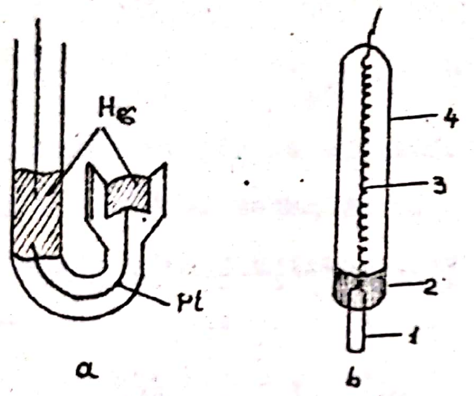


Fig.3.52. Electrozi de mercur
a-electrod în formă de J după Kolthoff și Lingane;
b-electrod cu fir de aur;
1-fir de aur acoperit cu Hg;
2-piceină sau ciment;
3-sîrmă de cupru;
4-tub de sticlă.

$$2Au + Au^{3+} \rightleftharpoons 3\ Au^+$$
$$Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2\ Cu^+$$

deoarece aceste reacții au loc în proporție foarte mică, față de reacția principală de electrod.

Acțiunea reacțiilor secundare pe electrozi metalici poate fi diminuată, utilizînd electrozi micști. Electrozii micști sînt alcătuiți din amestecul mecanic a două metale sau din soluția solidă a acestora (aliaje). Un astfel de electrod se comportă ca un electrod al metalului mai puțin nobil din cele două metale, în stare pură. Formarea aliajului duce la scăderea potențialului chimic și deci a potențialului standard de elec-

trod, ceea ce reflectă că potenţialul standard al unui electrod mixt depinde şi de concentraţia metalului mai puţin nobil în aliajul respectiv.

2. Electrozii de amalgam fac parte din categoria electrozilor micşti, în care unul din componenţi este mercurul metalic. Cum acesta are un caracter nobil va funcţiuna ca simplu diluant pentru majoritatea metalelor. Potenţialul unui electrod de amalgam este dat de relaţia:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} \qquad (3.71)$$

In acest caz, spre deosebire de electrozii metalici simpli, activitatea elementului în faza metalică variază, depinzînd de concentraţia amalgamului, iar E va fi influenţat deopotrivă, de concentraţia ionilor din soluţie şi de concentraţia metalului din amalgam. De aceea, înaintea determinărilor se face etalonarea electrodului de amalgam prin măsurarea FEM a unor celule fără joncţiune de tipul:

$$M\text{-}Hg / M\,Cl\,(a_{MCl} = \text{cunoscută}) | Ag\,Cl/Ag$$

alcătuite din electrodul de amalgam respectiv şi un electrod de referinţă standard cunoscut. Din valorile determinate experimental ale FEM a acestei celule se calculează potenţialul standard al electrodului de amalgam cu relaţia:

$$E^0_{Hg/M^{n+}} = E + E^0_{Ag/AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{MCl} \qquad (3.72)$$

folosind mărimile cunoscute $E^0_{Ag/AgCl/Cl}$ şi a_{MCl}.

3. Electrozi de gaz. Dacă elementul în stare moleculară este un gaz la temperatura de lucru, vorbim de electrozi de gaz, al căror potenţial, mai depinde, pe lîngă activitatea ionilor, şi de presiunea gazului de deasupra electrodului. Dintre electrozii de gaz obţinuţi, - de hidrogen, clor, oxigen etc.,

cel mai important este <u>electrodul de hidrogen</u>. Acesta se realizează, introducînd un curent de hidrogen gazos peste o placă de platină platinată scufundată într-o soluție de ioni H^+.

Potențialul acestui electrod este dat, conform reacției:

$$H^+ + e \rightleftharpoons 1/2\ H_2$$

de relația:

$$E_{H_2} = E^0 + 0{,}059 \log \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p\ H_2}} \text{ (la } 25^0\text{C)} \qquad (3.73)$$

Intrucît potențialul standard al electrodului de hidrogen este egal cu zero, relația (3.73) devine:

$$E_{H_2} = 0{,}059 \log \frac{a_{H^+}}{\sqrt{pH_2}} \qquad (3.74)$$

Potențialul electrodului de hidrogen depinde deci de activitatea ionilor de hidrogen și poate servi (la presiune constantă) la determinarea electrometrică a pH-ului, fiind una dintre cele mai precise metode. La $p_{H_2} = 1$ atmosfera:

$$E_{H_2} = -0{,}059\ pH \qquad (3.75)$$

Potențialul electrodului de hidrogen este mult influențat de urme de oxigen, de prezența unor sisteme ce pot fi reduse de hidrogen, de prezența proteinelor și coloizilor. De asemenea, sărurile neutre în concentrații mare jenează funcționarea normală a acestui electrod, întrucît deplasează ionii de hidrogen de pe suprafața platinei.

In fig.3.53 sînt redate două tipuri de electrozi de hidrogen. Electrodul de hidrogen este folosit mult în potențiometrie datorită următoarelor calități:

- valoarea potențialului standard este zero (prin convenție); ceea ce ușurează calculele;
- dă indicații corecte ale valorii a_{H^+} pe întreg domeniul

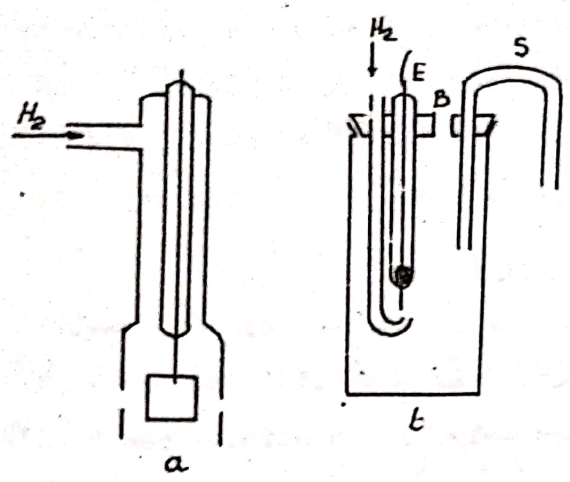


Fig.3.53. Electrozi de hidrogen:
a) electrozi tip Hildebrand
b) celulă de titrare potențiometrică cu electrod de hidrogen după Kolthoff:
E - electrodul;
B - orificii pentru biuretă;
S - punte de sare (sifon electrolitic).

de pH;

- are o valoare mare a pantei funcției liniare de electrod (variații mari de potențial pentru variații mici ale valorii a_{H^+}),

- funcționează bine în multe medii parțial apoase sau neapoase.

Electrodul de clor se obține, barbotînd clor gazos peste o placă de platină lucie introdusă într-o soluție de ioni de clor. Reacția de electrod este de forma:

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$$

iar potențialul electrodului este dat de relația:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{\sqrt{p_{Cl_2}}} \qquad (3.76)$$

4. Electrozi metaloid-soluție (reversibili în raport cu anionul). In cazul elementelor metaloidice, la care atomii neutri reprezintă forma oxidată și, ionii încărcați negativ, forma redusă, cum ar fi în cazul iodului:

$$I + e^- = I^-$$

activitatea formei elementare, care aici este forma oxidată, va fi constantă și potențialul va fi dat de relația:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{I^-} \qquad (3.77)$$

Potenţialul electrodului devine mai negativ cu creşterea concentraţiei. La electrozii metaloidici este necesară, de asemenea, prezenţa unui metal indiferent, care să preia (sau să transmită) electronii, pentru că metaloizii nu conduc curentul electric. De obicei se foloseşte o plasă de platină sau aur.

3.3.3.2. <u>Electrozi de specia a doua</u>

Electrozii de specia a doua sînt formaţi dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă al metalului respectiv (MA), într-o soluţie a unei sări uşor solubile cu anionul comun (M'A):

M/MA, M'A ‖

Ag/AgCl, KCl (a...) ‖

Reacţia de electrod are forma:

$$MA + e^- \rightleftharpoons M + A^- \qquad (3.78)$$

şi deci electrodul este reversibil în raport cu anionul comun. Dacă concentraţia anionului se menţine constantă, electrozii de acest gen, servesc drept electrozi de referinţă. Cei mai folosiţi sînt:

1. <u>Electrodul de clorură de argint</u> constă dintr-o sîrmă de argint acoperită cu clorură de argint solidă, în contact cu o soluţie de KCl saturată cu AgCl. Potenţialul electrodului în raport cu ionii de argint este:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \qquad (3.79)$$

Intrucît activitatea ionilor de argint este determinată de produsul de solubilitate al clorurii de argint, ecuaţia (3.79) devine:

$$E = E_{o\ Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{S(AgCl)}}{a_{Cl^-}} \qquad (3.80)$$

Cum $P_{S(AgCl)}$ şi $E_{oAg/Ag}$ sînt constante, se înglobează într-o constantă:

$$E = E_{o,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (3.81)$$

sau

$$E = E_0' - 0{,}059 \log a_{Cl^-} \qquad (3.82)$$

Potențialul acestui electrod este reversibil în raport cu anionul de clor. Reacția electrodică care are loc este:

$$AgCl\ (s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

Ea este deranjată de prezența ionilor de brom sau a oxigenului dizolvat în soluție. In funcție de concentrația soluției de KCl, se deosebesc mai multe feluri de electrozi de clorură de argint:

Ag/AgCl, KCl sat.

Ag/AgCl, KCl 1 n

Ag/AgCl, KCl 0,1 n

Cel cu KCl saturată are un potențial de +0,22230 v(25°C), față de EHN.

Pentru prepararea unui electrod de clorură de argint s-au propus mai multe procedee. Intr-unul din ele, se recomandă argintarea plăcii sau spiralei de platină, pe cale electrolitică, într-o baie de cianuri complexe de argint. După depunere, placa de argint se introduce într-o soluție de clorură, unde se polarizează anodic, transformîndu-se astfel argintul în clorură de argint.

In altă metodă se recomandă acoperirea spiralei din sîrmă de platină cu o pastă de oxid de argint. Prin încălzire la 400°C, oxidul de argint se reduce la argint fin divizat. Apoi tot prin electroliză, în soluție de cloruri, argintul se acoperă cu clorură de argint.

După alte indicații, spirala din sîrmă de platină se acoperă cu o pastă formată din clorat de argint, oxid de argint și apă. Prin încălzire, această pastă se transformă într-un amestec de argint și clorură de argint. Diferența de potențial obținută prin aceste trei metode este mai mică de 0,02 V, după

ce a trecut un timp suficient de lung pentru ca potențialul să se stabilească. Electrodul de clorură de argint a căpătat o largă utilizare în ultimul timp, în special în celulele electrochimice fără joncțiune. De asemenea, este folosit pentru măsurări potențiometrice în medii neapoase și parțial apoase.

2. Electrodul de calomel este alcătuit dintr-un strat de mercur în contact cu calomel și o soluție de KCl saturată cu calomel, într-un vas de sticlă ce poate avea forme foarte variate (fig.3.54): Hg/Hg_2Cl_2, KCl (a....).

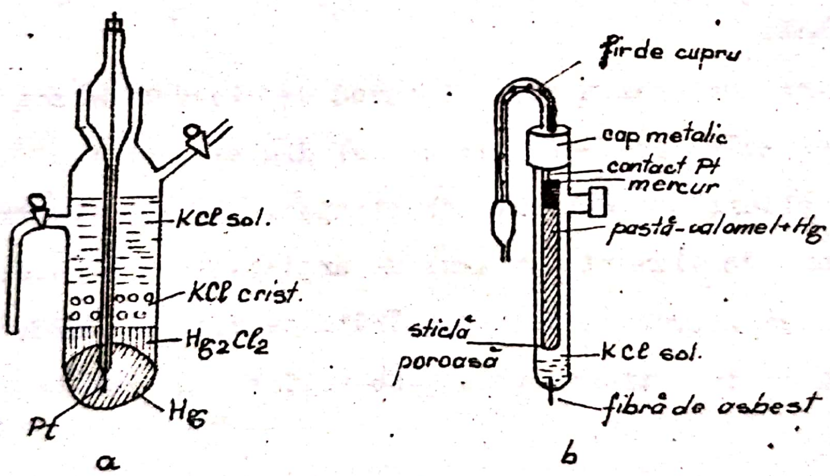


Fig.3.54. Electrozi de calomel

Reacția de electrod din acest semi-element este:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + 2Cl^-$$

Potențialul electrodului de calomel, ca și în cazul electrodului de clorură de argint, este reversibil în raport cu

ionii de clor, şi este dat de relaţia:

$$E = E_{0}, Hg_2Cl_2 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (3.83)$$

sau

$$E = E'_{0} - 0,059 \log a_{Cl^-} \text{ (la } 25^{o}C)$$

In funcţie de concentraţia soluţiei de clorură de potasiu, există mai multe tipuri de electrozi de calomel:

- electrod de calomel saturat... $E_{sat} = 0,2415 \text{ V} + 0,00076\ (t^{o}-25^{o})$
- electrodul de calomel normal.. $E_{1n} = 0,2680 \text{ V} + 0,00024\ (t^{o}-25^{o})$
- electrodul de calomel decinormal $E_{0,1n} = 0,3338 + 0,00007(t^{o}-25^{o})$

Dintre aceştia, pentru determinările mai precise, este de preferat electrodul decinormal, care are cel mai mic coeficient de temperatură. Totuşi, datorită uşurinţei de preparare. şi de păstrare a electrodului de colomel saturat, acesta este cel mai frecvent folosit în măsurări curente. Chiar şi la ridicarea temperaturii, electrodul de calomel saturat dă rezultate bune, deoarece prezenţa Hg_2Cl_2 solidă asigură saturarea la orice temperatură. Nu se poate depăşi însă temperatura de 80°C, deoarece indicaţiile devin eronate de pe urma reacţiei de disproporţionare care are loc:

$$Hg_2Cl_2 = Hg + Hg\,Cl_2$$

Dacă soluţia de analizat cu care trebuie pus în contact electrodul de calomel, prin intermediul punţii cu sare, conţine ioni de clor, atunci soluţia din această trebuie schimbată cu soluţie de KNO_3, sau NH_4NO_3.

3. <u>Electrodul de sulfat mercuros.</u> In cazul cînd este necesar să se lucreze cu soluţii de sulfaţi se recomandă să se folosească electrozi de referinţă reversibili în raport cu ionul sulfat:

$$Hg/Hg_2SO_4(s), SO_4^{2-}(a=1); \ FEM = 0{,}61 \ V.$$

4. In grupa electrozilor de specia a doua se pot include şi electrozii la care rolul sării greu solubile îl are o combinaţie complexă stabilă a metalului respectiv. Acest tip de electrozi-<u>electrozi metal complex</u>, realizaţi pentru prima dată în ţara noastră (C.Luca, V.Magearu, G.Popa), fiind reversibili în raport cu ligantul complexului stabil, pot avea aplicaţii multiple în studiul echilibrelor chimice de formare a complecşilor. Notînd legandul cu L, fără a indica sarcina ionilor, electrodul poate fi prezentat prin schema:

$Me/Me\,Lm,\ L\ \|$ avînd potenţialul:

$$E = E_o - \frac{m\,RT}{nF}\ln\ [L] \qquad (3.84)$$

care poate servi la determinarea concentraţiei ligandului.

3.3.3.3. <u>Electrozi de specia a treia</u>

Acest tip de electrod este format dintr-un metal M_1 în contact cu o sare greu solubilă sau un complex stabil M_1X al metalului M_1 şi o sare mai uşor solubilă sau un complex mai puţin stabil M_2X al unui alt metal M_2 în contact cu o sare uşor solubilă a M_2. Sarea sau complexul metalului M_2 trebuie să aibă un ion comun cu ionul de dozat. Un astfel de electrod poate fi reprezentat prin schema:

$$M_1/M_1X,\ M_2X,\ M_2^{+}\ \|$$

$$Ag/Ag_2C_2O_4,\ Ca\,C_2O_4,\ Ca^{2+}\ \| \qquad (3.85)$$

Aceşti electrozi funcţionează ca electrozi reversibili în raport cu ionii metalului M_2.

Intr-adevăr, la echilibru, reacţiile pot fi exprimate prin ecuaţiile:

$$M_1X + e^- \rightleftharpoons M_1 + X^-$$
$$M_2^+ + X^- \rightleftharpoons M_2X$$

iar potenţialul se calculează pe baza consideraţiilor făcute la electrodul de specia a doua:

$$E = E_{o\,M_1^+/M_1} + 0,059 \log a_{M_1^+}$$

$$E = E_{o\,M^+/M_1} + 0,059 \log \frac{P_{S(M_1X)}}{a_{X^-}}$$

Activitatea ionului a_{X^-} este funcţie de produsul de solubilitate al comp. M_2X şi $E = E_{oM^+/M_1} + 0,059 \log \frac{P_{S(M_1X)}}{P_{S(M_2X)}} \cdot a_{M_2^+}$

$$E = E_{oM^+/M_1} + 0,059 \log \frac{P_{S(M_1X)}}{P_{S(M_2X)}} + 0,059 \log a_{M_2^+}$$

$$E = \text{const.} + 0,059 \log a_{M_2^+} \qquad (3.86)$$

Potenţialul acestor electrozi, variind cu 0,059/n volţi la o schimbare a concentraţiei cu un ordin de mărime, se utilizează drept electrozi indicatori de pM. Ionii metalului pot fi inactivi din punct de vedere electrochimic.

Cel mai bine studiaţi au fost electrozii utilizaţi la indicarea titrării ionilor de Ca^{2+}, de exemplu, electrodul reprezentat prin schema (3.85).

In cazul dopării complexometrice, Reilley şi colaboratorii (1958) au introdus electrodul de mercur, drept indicator de pM. Acesta se obţine prin adăugarea unei cantităţi mici de complexonat mercuric (HgY^{2+}) soluţiei de titrat ce conţine ionii M^{2+}, care cu MY^{2-} format în cursul titrării şi în prezenţa mercurului, formează electrodul de specia a treia:

$$Hg/HgY^{2-},\ MY^{2-},\ M^{2+} \qquad (3.87)$$

Potenţialul electrodului este determinat de concentraţia ionilor de Hg^{2+} formaţi în cursul reacţiei de deplasare:

$$M^{2+} + HgY^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + Hg^{2+} \qquad (3.88)$$

Poziţia echilibrului (3.88) depinde de stabilitatea relativă a complexonaţilor, HgY^{2-} şi MY^{2-} (constantele respective, fiind $K_{HgY^{2-}}$ şi $K_{MY^{2-}}$). Importanţa practică are cazul în care $K_{HgY^{2-}} >> K_{MY^{2-}}$. In acest caz M^{2+} reacţionează în mică măsură cu HgY^{2-} şi astfel $[Hg^{2+}]$, deci şi potenţialul electrodului, este în relaţie directă cu $[M^{2+}]$.

Ţinînd seama de ecuaţia:

$$E = E_0 + 0{,}029 \log [Hg^{2+}] \qquad (3.89)$$

precum şi de constantele de stabilitate:

$$K_{HgY} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\,[Y^{4-}]} \qquad (3.90)$$

$$K_{MY} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]\,[Y^{4-}]} \qquad (3.91)$$

potenţialul electrodului se poate exprima prin ecuaţia:

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0{,}0296 \log \frac{[M^{2+}]\,[HgY^{2-}]}{[MY^{2-}]} \cdot \frac{K_{MY}}{K_{HgY}} \qquad (3.92)$$

In apropierea punctului de echivalenţă $[HgY^{2-}]$ şi $[MY^{2-}]$, fiind aproape constante, avem:

$$E = \text{const.} + 0{,}0296 \lg [M^{2+}] \qquad (3.93)$$

din care rezultă că potenţialul electrodului este funcţie liniară de $\log [M^{2+}]$.

După punctul de echivalenţă $[M^{2+}]$ şi $[MY^{2-}]$ nu mai variază, în schimb prin creşterea lui $[Y^{4-}]$ se măreşte

stabilitatea lui HgY^{2-} . Pe bază ecuațiilor 3.89 și 3.90 potențialul electrodului va fi:

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + 0,0296 \log \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]K_{HgY}} \qquad (3.94)$$

respectiv $E = \text{const.} - 0,0296 \log [Y^{4-}]$ (3.95)

Deci electrodul va indica excesul de reactiv.

3.3.3.4. Electrozi redox

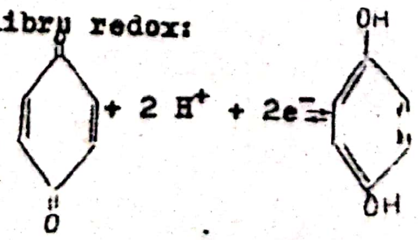
Electrozii redox sînt alcătuiți dintr-un metal inert în contact cu un sistem redox, în care ambele forme oxidată și redusă - sînt solubile. Ca metal inert, cel mai folosit este platina și mai puțin frecvent, aurul.

De exemplu, electrodul de chinhidronă este format dintr-un fir sau placă de platină lucioasă, introdusă într-o soluție saturată cu chinhidronă.

Chinhidrona este un produs echimolecular de adiție între chinonă și hidrochinonă, cu o mică solubilitate în apă(0,0187 moli/l, la 25°C). Prin dizolvare, ea disociază în cei doi produși din care provine; între aceștia se stabilește un echilibru, în urma căruia se vor găsi cantități egale de chinonă și hidrochinonă.

$$\underset{\text{(chinhidronă) solidă}}{Q.H_2Q} \rightleftharpoons \underset{\text{(chinhidronă) soluție}}{Q.H_2Q} \rightleftharpoons \underset{\text{(chinonă)}}{Q} + \underset{\text{(hidrochinonă)}}{H_2Q}$$

In soluție, în prezența ionilor de hidrogen, chinona poate suferi o reacție de reducere, în urma căreia se stabilește următorul echilibru redox:



(3.96)

Q H₂Q

care determină potențialul electrodului exprimat prin ecuația lui Peters:

$$E = E_{o_{Q/H_2Q}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Q \cdot a^2_{H^+}}{a_{H_2Q}} \qquad (3.97)$$

în care $E_{o_{Q/H_2O}}$ este potențialul redox standard ($a_Q = a_{H_2Q}$ și $a_{H^+} = 1$), egal cu 0,6994 V (25°C). Deoarece, așa cum s-a arătat, cei doi produși fiind prezenți în cantități egale, raportul activităților

$$\frac{a_Q}{a_{H_2Q}} = 1$$

In aceste condiții ecuația (3.97) devine:

$$E_{chinh} = E_{ochinh} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{H^+}$$

sau

$$E_{chinh} = E_{ochinh} + 0{,}059 \log a_{H^+}$$

$$E_{chinh} = E_{ochinh} - 0{,}059\ pH \qquad (3.98)$$

Deci electrodul de chinhidronă este reversibil în raport cu ionii de hidrogen, utilizîndu-se la titrarea acido-bazică și la determinarea pH-ului. Pentru determinarea pH-ului, electrodul de chinhidronă se asociază cu electrodul de calomel saturat, formînd o pilă. In cazul soluțiilor cu pH-ul mai mic de 7, electrodul de chinhidronă constituie anodul, întrucît electrodul de calomel are un potențial mai puțin pozitiv decît electrodul de chinhidronă:

$$E_p = E_{chinh} - E_{cal.}$$

Inlocuind în această relație expresia găsită pentru potențialul electrodului de chinhidronă (3.98) se obține:

$$E_p = E_{ochinh} - 0{,}059\ pH - E_{cal}$$

$$pH = \frac{E_{o\,chinh} - E_p - E_{cal}}{0,059} \qquad (3.99)$$

E_{ochinh} şi E_{cal}, fiind cunoscute, rezultă că, prin măsurarea tensiunii electromotoare a pilei, E_p, se poate determina pH-ul.

In cazul soluţiilor cu pH > 7, electrodul de chinhidronă constituie polul negativ al pilei:

$$E_p = E_{cal} - E_{chinh}$$

Deşi are avantajul că se prepară uşor, electrodul de chinhidronă prezintă o serie de inconveniente:

- Nu se pot efectua măsurări corecte decît pentru soluţii al căror pH nu depăşeşte valcarea 8. In soluţii de pH > 8, măsurarea este afectată de aşa-numita"eroare alcalină". Aceasta provine de pe urma faptului că în mediu alcalin hidrochinona disociază apreciabil după schema:

$$H_2Q \rightleftharpoons HQ^- + H^+$$

$$HQ^- \rightleftharpoons Q^- + H^+$$

In aceste condiţii, raportul $\frac{a_Q}{a_{H_2Q}} \neq 1$ în relaţia(3.97) şi relaţia (3.98) nu mai poate constitui strict baza măsurărilor cu electrodul de chinhidronă, ca electrod indicator de pH. Pe de altă parte, în soluţii alcaline, oxigenul oxidează parţial hidrochinona şi se ajunge la acelaşi efect de modificare a raportului activităţilor celor doi componenţi;

- Nu este indicată măsurarea pH-ului, cînd în proba de analizat sînt prezente substanţe mai oxidante decît chinona şi mai reducătoare decît hidrochinona, substanţe care distrug, deci, valoarea echilibrului pentru măsurarea pH-ului;

- Poate introduce aşa-numita "eroare salină" în măsurări, atunci cînd în soluţie există diverşi electroliţi, deoarece se modifică raportul $\frac{a_Q}{a_{H_2Q}}$. In acest caz modificarea activităţi-

lor celor doi componenţi nu provine de pe urma modificării concentraţiilor acestora, ci a coeficienţilor lor de activitate, deoarece:

$$\frac{a_Q}{a_{H_2Q}} = \frac{f_Q \cdot C_Q}{f_{H_2Q} \cdot C_{H_2Q}}$$

Eroarea salină poate fi evitată dacă soluţia se agită bine şi se saturează cu chinhidronă şi cu chinonă sau hidrochinonă. Această eroare este, în general, proporţională cu concentraţia electrolitului străin şi dacă soluţia este mai diluată de 0,1 n în electrolit, eroarea respectivă poate fi neglijată.

- Se obţin, de asemenea, erori mari de măsurare, cînd în soluţie sînt prezente proteine şi amine. Un avantaj al acestui electrod constă în posibilitatea determinării pH-ului unor soluţii în care sînt prezenţi diverşi compuşi nesaturaţi sau aromatici (hidrochinona fiind un agent slab reducător). De asemenea, poate fi folosit în prezenţa anumitor ioni de metale mai pozitive decît hidrogenul, care fac imposibilă folosirea electrodului de hidrogen gazos.

Acest electrod se mai foloseşte la determinarea acidităţii băuturilor şi sucurilor de fructe.

Precizia electrodului de chinhidronă, poate ajunge, ca şi în cazul electrodului de hidrogen, la cîteva sutimi de pH (0,02-0,03).

<u>Electrodul de fericianură</u> - ferocianură este, de asemenea, un electrod redox, utilizat la titrări de precipitare cu ferocianură de potasiu.

3.3.3.5. Electrozi de oxizi metalici

Acești electrozi sînt formați dintr-o bară metalică acoperită la suprafață cu o peliculă din oxidul metalului respectiv, în contact cu ionii de H^+, fiind reversibili față de acești ioni.

Electrozii de oxizi metalici sînt electrozi de tipul al II-lea. Cel mai bine studiat este electrodul de stibiu: $Sb/Sb_2O_3, H^+ \|$ Reacția produsă pe acest electrod, la imersia lui într-o soluție ce conține ioni de hidrogen este:

$$Sb_2O_3(s) + 6H^+ + 6\ e^- = 2\ Sb(S) + 3\ H_2O \qquad (3.100)$$

Potențialul electrodului de stibiu este:

$$E = E_{o,Sb} - \frac{RT}{} \ln \frac{a^3_{H_2O} \quad a^2_{Sb}}{a_{Sb_2O_3} \quad a^6_{H^+}}$$

Cum Sb_2O_3 și Sb sînt în stare solidă, deci în starea lor standard, iar a_{H_2O}, pentru soluții diluate, poate fi, de asemenea, considerată egală cu unitatea, urmează că:

$$E = E_{o,Sb} + \frac{RT}{6F} \ln a^6_{H^+} = E_{o,Sb} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

sau pentru 25°C $\quad E = E_{o,Sb} - 0,059\ pH \qquad (3.101)$

Relația (3.101) explică funcționarea electrodului de stibiu ca un electrod indicator de ioni de hidrogen. De cele mai multe ori, însă, potențialul măsurat al acestui electrod diferă de cel indicat de relația (3.101), întrucît poate fi afectat și de concentrația oxigenului dizolvat în soluție și de solubilitatea oxidului de stibiu format. După unii autori, faptul că în realitate nu este exclusă formarea nici a SbO, nici a Sb_2O_5, pe lîngă Sb_2O_3, poate explica abaterea electrodului de stibiu de la o perfectă liniaritate cu pH-ul.

Datorită faptului că Sb_2O_3 este o substanță cu caracter

amfoter, electrodul de stibiu poate fi folosit în soluţii acide, neutre şi alcaline. El prezintă două domenii de liniaritate, între 2,5-9 pH şi între 10-13 pH. Măsurările de pH cu acest electrod sînt mai puţin precise decît cele ale celorlalţi electrozi indicatori de pH; precizia este de 0,5 unităţi de pH, în cel mai bun caz. Totuşi, datorită faptului că este un electrod foarte accesibil, are o întrebuinţare destul de largă pentru o serie de analize industriale şi clinice, la care precizia lui este suficientă. De asemenea, este mult folosit în titrările potenţiometrice. Intrucît pH-ul nu se poate calcula din măsurări de FEM , ca în cazul celorlalţi electrozi indicatori de hidrogen, determinările cu acest electrod se fac pe baza curbelor etalon, $E_p = f(pH)$. In acest scop se măsoară forţa electromotoare a unor pile formate din electrodul de stibiu, electrodul de calomel şi soluţii tampon de pH cunoscut şi se construieşte graficul E_p - pH. Se măsoară apoi FEM a pilei cu soluţia de cercetat şi cu ajutorul curbei E_p -pH se det. pH-ul.

La folosirea acestui electrod este contraindicată prezenţa agenţilor puternic oxidanţi şi reductori în soluţie, ca şi a tartraţilor, oxalaţilor sau citraţilor, care sînt agenţi complexanţi pentru ionul de stibiu. Electrodul de stibiu prezintă o tendinţă pronunţată de polarizare, fapt pentru care trebuie evitată folosirea unor potenţiometre cu rezistenţă mică pentru măsurarea FEM a pilei. Coeficientul de temperatură este relativ mare (2-3 mV/°C).

3.3.3.6. Electrozi cu membrană (EMIS)

Un electrod cu membrană este format dintr-un tub de sticlă sau material plastic, terminat printr-o membrană selectivă. Tubul e umplut cu o soluţie ce conţine ionul de dozat. Con-

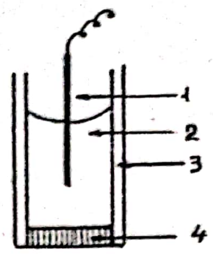


Fig.3.55. Reprezentarea schematică a unui electrod cu membrană cu electrod de ref. Ag-AgCl;
1-electrodul de ref;
2-soluţie;
3-material plastic;
4-membrană.

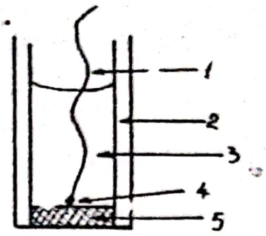


Fig.3.56. Reprezentarea schematică a unui electrod cu membrană, cu contact electric solid:
1-fir metalic;
2-material plastic;
3-soluţie;
4-contactul electric;
5-membrană.

tactul electric se realizează, fie printr-un electrod de referinţă intern, Ag-AgCl, introdus în soluţia din tubul electrodului (fig.3.55), fie printr-o sudură-contact între membrană şi un conductor metalic (fig.3.56). Fixarea membranei la capătul tubului se poate face prin mai multe procedee (fig.3.57):

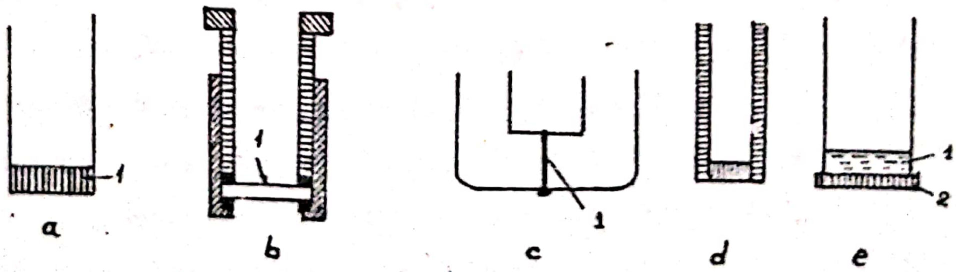


Fig.3.57. Procedee de fixarea membranei selective la capătul tubului electrodului.

a - fixarea membranei (1), la capătul tubului din sticlă sau material plastic cu ajutorul unor adezivi (piceină);

b - fixarea membranei (1) la capătul unui tub din material plastic cu ajutorul unui dispozitiv de înşurubare-etanşare, cu două inele de cauciuc;

c - fixarea membranei (1) în mijlocul unui tub în formă de U;

d - fixarea membranei monocristal (1);

e - aplicarea membranei lichide (1) la capătul unui tub de sticlă cu un disc din material poros (2).

Electrozii confecţionaţi cu membrane selective pentru anumiţi ioni poartă numele de electrozi membrană ioni-selectivi (EMIS).

Primul electrod membrană realizat a fost electrodul de sticlă H^+ selectiv. In ultimul timp s-au confecţionat şi studiat electrozi membrană pentru un mare număr de ioni.

Electrozii membrană ioni selectivi se pot clasifica în:

- electrozi cu membrană de sticlă sensibili pentru ionii H^+ şi Na^+;
- electrozi cu membrană solidă omogenă (fie dintr-un cristal care conţine ionul de dozat, de exemplu un cristal de LaF_3, fie dintr-un precipitat presat, de exemplu o halogenură de argint pentru halogen sau argint);
- electrozi cu membrană solidă heterogenă, în care materialul activ (răşini schimbătoare de ioni, săruri metalice sub formă de precipitat), este dispersat într-un liant inert (parafină, colodiu, clorură de polivinil, cauciuc siliconic etc.);
- electrozi cu membrană lichidă, care se realizează prin interpunerea între două straturi de soluţie apoasă, a unui solvent nemiscibil cu apa, care conţine o cantitate de schimbător

de ioni, cu proprietăţi selective pentru ionii de determinat.

Membrana lichidă are centrii activi de schimb, mobili, spre deosebire de membrana schimbătoare de ioni solidă, la care acești centri sînt ficşi.

In fig.3.58 sînt redaţi, schematic, tipurile principale de electrozi membrană ioni-selectivi.

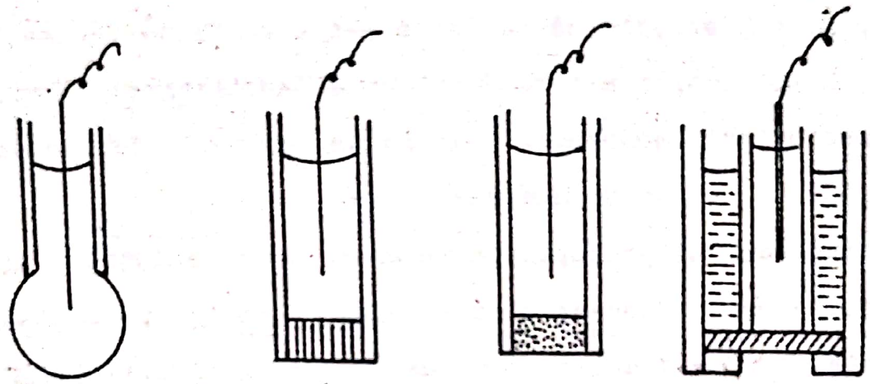


Fig.3.58. Tipurile de bază ale EMIS:

a - EMIS - de sticlă ;
b - EMIS - cu membrană solidă omogenă;
c - EMIS - cu membrană solidă eterogenă;
d - EMIS - cu membrană lichidă.

Prin modificarea acestor tipuri de bază s-au confecţionat o serie de noi electrozi membrană ioni-selectivi, ca de exemplu, electrozi care se bazează pe echilibrul de extracţie dintre ionul din soluţia apoasă şi ionul de acelaşi tip din faza organică nemiscibilă cu apa, fixată pe un suport din grafit, electrozi cu membrana lichide formate cu un solvent nepolar,ce conţine un compus organic macrociclic, de tipul antibioticelor (Nonactin, Monactin, Valinomicina), care formează complecşi stabili cu unii ioni (electrodul cu valinomicină pentru potasiu) etc. De asemenea, pentru rezolvarea unor probleme de specialitate s-au creat forme corespunzătoare de EMIS cu particularităţile dorite.

Astfel, s-a pus la punct un electrod de sticlă specific pentru NH_4^+, acoperit cu un strat de urează. Electrodul răspunde la NH_4^+ produs prin hidroliza enzimatică a ureei, în prezența ureazei. Se poate doza ureea din sînge.

La IMIS, stratul dublu electric și diferența de potențial apare datorită trecerii preferențiate a unor anumiți ioni prin membrană. Mecanismul funcției de electrod nu este pe deplin elucidat, dar se știe că au loc o serie de fenomene, ca transportul ionilor prin membrană (difuzie, mobilitate), transportul solventului prin membrană, reacție de schimb ionic, adsorbția unor ioni pe suprafața membranei etc.

Diferența de potențial care apare între soluțiile apoase despărțite prin membrana electrodului, denumită potențial de membrană, E_m, este determinată de diferența activităților ionului comun aflat de ambele părți ale membranei. Astfel, în cazul unei membrane schimbătoare de ioni, în soluții de electroliți, luînd în considerare apariția potențialului de concentrație, relația lui Nernst ia următoarea formă:

$$E_m = \frac{RT}{F}\left(\frac{\bar{t}_+}{n_+}\ln\frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} - \frac{\bar{t}_-}{n_-}\ln\frac{(a_-)_2}{(a_-)_1}\right) \qquad (3.102)$$

$\bar{t}_+$ și $\bar{t}_-$ - numerele medii de transport prin membrană a cationului (+) și a anionului (-);

a_+ și a_- - sînt activitățile cationului și anionului în soluțiile (1) și (2).

In cazul unei membrane selective pentru cationi: $\bar{t}_+ = 1$ și $\bar{t}_- = 0$, iar în cazul unei membrane selective pentru anioni: $\bar{t}_- = 1$ și $\bar{t}_+ = 0$. In aceste cazuri relația 3.102 se reduce la forma:

$$E_m = \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad a_2 > a_1 \qquad (3.103)$$

In literatura de specialitate există mai multe variante de redare a potențialului de membrană, funcție de procesele și echilibrele de la interfața membrană-soluție, luate în considerare. Pentru determinarea potențialului de membrană, de exemplu, în cazul unei membrane de sticlă ce desparte două soluții de HCl de concentrații diferite, se alcătuiește următoarea celulă electrochimică:

(1)	m	(2)	
$Ag/AgCl, H^+Cl^-$		$H^+\ Cl^-$	$K^+Cl^-\ Hg_2Cl_2/Hg$
E_1			E_2

Forța electromotoare a acestei pile va fi:

$$E = E_2 - E_1 + E_m$$

E_2, E_1 - potențialele electrozilor de referință. Dacă E_2 și E_1 sînt constante

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1}$$

Dacă $(a_{H^+})_1$ = constant:

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_2$$

In cazul în care electrozii de referință sînt identici,

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1} \qquad (3.103')$$

In general potențialul teoretic al unui electrod membrană sensibilă pentru cationi poate fi scris sub forma:

$$E_{M^+} = E^0_{M^+} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+} \qquad (3.104)$$

iar pentru anioni:

$$E_{A^-} = E^o_{A^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^-} \qquad (3.105)$$

în care potențialele standard $E^o_{M^+}$ și $E^o_{A^-}$ includ valorile potențialelor electrozilor de referință interni și alte potențiale ce apar la suprafața membranei. Un electrod membrană are următoarele caracteristici mai principale: curba de etalonare a electrodului, ce arată domeniul liniar al funcției de electrod și panta acesteia; selectivitatea în prezența ionilor străini (dată prin constanta de selectivitate), timpul de răspuns al electrodului, domeniul de temperatură în care funcționează corect, durata de funcționare, domeniul aplicativ de pH și rezistența electrică. Astfel, în condițiile de lucru, funcția de electrod poate fi redată generalizat astfel:

$$E = f(a_i, \mu, p, ph, I, T, t, pH, d, A)$$

în care:

- a_i - activitatea ionului i;
- μ - tăria ionică ($\mu = 1/2 \sum cz^2$: c - conc.; z - valența);
- I - curentul ce străbate membrana;
- T - temperatura;
- t - timpul de răspuns;
- A - constanta specifică tipului de electrod;
- pH - domeniul de pH - pentru care relația E-a este liniară;
- d - durata de funcționare;
- p - presiunea ambiantă;
- ph - presiunea hidrostatică la nivelul membranei.

Majoritatea electrozilor de membrană nu prezintă o dependență liniară teoretică între potențialul de electrod și activitatea ionului față de care este sensibil electrodul, astfel

că este necesară o etalonare a electrodului. Etalonarea se face, de obicei, față de un electrod de argint-clorură de argint.

Din graficele redate în fig.3.59 și 3.60 se poate vedea domeniul de liniaritate a relației E-a,

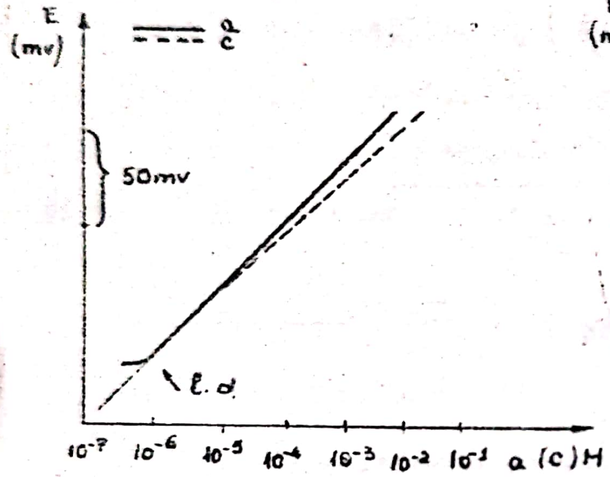


Fig.3.59. Graficul de calibrare E-a (conc.M) pentru un electrod cu membrană solidă selectiv pentru cupru (Coleman); l.d. - limita de ditecție.

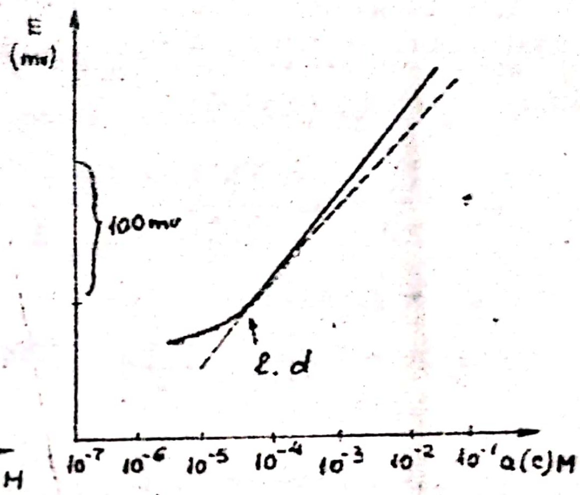


Fig.3.60. Graficul de calibrare E-a (respectiv conc. M) pentru un electrod cu membrană solidă cian-selectiv (Philips).

$\frac{RT}{nF}$, panta funcției de electrod, determină sensibilitatea electrodului și dependența potențialului de temperatură. La o temperatură constantă, sensibilitatea electrodului este dată de valența ionului. Majoritatea electrozilor membrană ion-selectiv pot funcționa într-un domeniu larg de temperatură (0-100°C), cu o bună reproductibilitate.

Viteza de răspuns a electrodului se poate măsura prin cronometrarea timpului de la imersarea EMIS în soluția de măsurat, pînă la atingerea valorii maxime și constante a poten-

țialului. Ea este independentă de grosimea membranei, însă ionii interferenți întîrzie atingerea potențialului staționar. Ultima observație poate constitui un criteriu pentru aprecierea interferenței unor ioni. Selectivitatea electrozilor membrană în prezența ionilor străini depinde de natura membranei. De exemplu, în cazul membranelor schimbătoare de ioni solide,(membrana de sticlă), în prezența a doi cationi monovalenți H^+, Na^+, potențialul de membrană este funcție de participarea ambilor ioni, conform ecuației:

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{(H_S^+)_2 + K_{NaH} (Na_S^+)_2}{(H_S^+)_1 + K_{NaH} (Na_S^+)_1} \qquad (3.106)$$

$$K_{NaH} = \frac{U_{Na^+}}{U_{H^+}} \cdot K_H^{Na}$$

K_{NaH} - constanta de selectivitate a membranei;

U_{Na^+}, U_{H^+} - mobilitățile ionice ale ionilor Na^+ și H^+ în membrană;

K_H^{Na} - constanta echilibrului de schimb ionic:

$$Na_S^+ + H_m^+ \overset{K_H^{Na}}{\rightleftharpoons} Na_m^+ + H_S^+$$

Aplicînd relația (3.107) electrodului de sticlă, în care soluția (1) este soluția internă a electrodului (un acid de concentrație constantă și cunoscută) vom avea:

$$(Na_S^+)_1 = 0$$

$$(H_S^+)_1 = \text{const.}$$

$$E_m = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left[(H_S^+)_2 + K_{NaH} (Na_S^+)_2\right] \qquad (3.108)$$

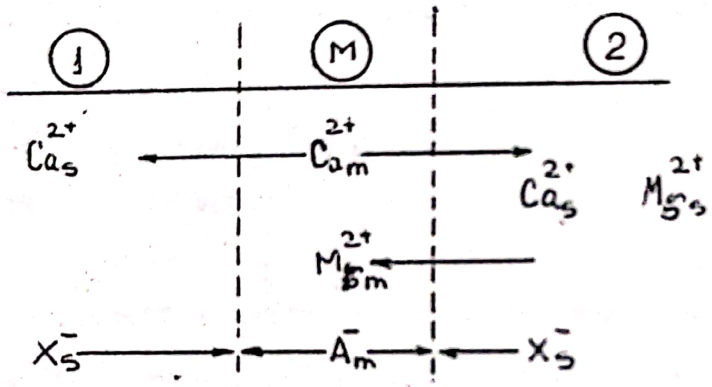
Notînd, în general, cu $a_{M_1^+}$ activitatea cationului de determinat și cu $a_{M_2^+}$ activitatea cationului străin, ambii mono-

valenţi, relaţia 3.108 se poate scrie:

$$E_m = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{M_1^+} + K_{M_2M_1} \cdot a_{M_2^+}\right) \qquad (3.109)$$

Cu cît este mai mică valoarea lui $K_{M_2M_1}$, cu atît e mai selectiv electrodul pentru ionul M_1^+, în prezenţa ionului M_2^+.

In cazul membranelor schimbătoare de ioni lichide, în care specia ionizabilă este complet disociată, selectivitatea e determinată de mobilităţile ionilor în membrană şi de coeficienţii de repartiţie. Astfel, presupunînd că soluţia internă a electrodului conţine numai Ca^{2+}, iar soluţia de analizat Ca^{2+} şi Mg^{2+}, ca în schema:



- anionul A^- organofil rămîne în membrană;
- anionii X^- nu pătrund în membrană.

Potenţialul de membrană al electrodului selectiv pentru Ca^{2+}, în prezenţa unui alt cation bivalent (Mg^{2+}) devine:

$$E_m = \text{const.} + \frac{RT}{2F} \ln \left[[Ca_s^{2+}]_2 + K_{MgCa} [Mg_S^{2+}] \right] \qquad (3.110)$$

$$K_{MgCa} = \frac{U_{Mg^{2+}}}{U_{Ca^{2+}}} \cdot \frac{P_{Mg^{2+}}}{P_{Ca^{2+}}}$$

$U_{Mg^{2+}}$, $U_{Ca^{2+}}$ - mobilităţile Mg^{2+} şi Ca^{2+} în solvent;

$P_{Mg^{2+}}$, $P_{Ca^{2+}}$ - coeficienţii de repartiţie a Mg^{2+} şi Ca^{2+}, între apă şi solvent:

$$Ca_S^{2+} \underset{}{\overset{P_{Ca^{2+}}}{\rightleftharpoons}} Ca_m^{2+}$$

Constantele de selectivitate pot fi determinate experimental prin diferite procedee. De exemplu, se poate pleca de la ra-

portul concentrațiilor ionilor considerați pentru care ecuația teoretică a lui Nernst nu se mai aplică; panta curbei $E = f(\ln a)$ numai este $\frac{RT}{nF}$.

O altă metodă constă în măsurarea potențialelor electrozilor în soluțiile ce conțin separat cei doi ioni. Astfel, pentru electrozii de sticlă, Eisman a dedus următoarea relație:

$$E_H - E_A = - \frac{RT}{F} \ln K_{HA}$$

în care E_H - potențialul electrodului, măsurat în HCl 0,1 N;

E_A - potențialul electrodului, măsurat cînd $H^+ \longrightarrow 0$, într-o soluție ce conține A^+Cl^- ;

K_{HA} - constanta de selectivitate pentru cationii A^+ și H^+.

In prezent EMIS sînt confecționați în mai multe țări. Numărul cel mai mare de astfel de electrozi îl produce firma americană "Orion Research Inc.".

In Cehoslovacia EMIS sînt fabricați de firmele "Monokrystal și Turnov (EMIS monocristal-cloruri, sulfuri, cianuri etc.)

Firma ungară "Radelkis" produce electrozi de tip Pungo, cu membrană solidă eterogenă.

Din 1975, Centrul de cercetări de chimie analitică de la Facultatea de chimie Universitatea Cluj-Napoca (sub conducerea prof.dr docent C.Liteanu) fabrică, în serie mică, electrozi indicatori (care se importau): electrod de sticlă H^+ selectiv, electrod membrană H^+ selectiv (PVC + plastifiant), electrod membrană CN^- selectiv, electrod membrană I^- selectiv, electrod membrană pentru ionii Cl^- și electrod membrană Ag^+/S^{2-}.

Dintre electrozii de referință, acest centru de cercetare, produce: electrodul de calomel și electrodul Ag/AgCl.

Studii în domeniul electrozilor EMIS se fac și la Institutul politehnic Iași, sub conducerea prof.dr.docent Al. Duca.

In tabelul 3.11 sînt dați ionii și electrozii selectivi corespunzători.

Tabelul 3.11

EMIS actuali

Ionul	Electrodul			
	de sticlă	membrană solidă omogenă	membrană solidă eterogenă	membrană lichidă
1	2	3	4	5
H^{+}, OH^{-}	x		x	x
Li^{+}	x	x		
F^{-}		x		
Cl^{-}		x		
Br^{-}		x	x	x
I^{-}		x	x	
Na^{+}	x		x	x
K^{+}	x			x
Rb^{+}	x			
Cs^{+}	x			
Tl^{+}	x			x
Sr^{2+}	x			
Cd^{2+}	x	x		x
Mg^{2+}	x	x		x
Ca^{2+}	x	x	x	x
Ba^{2+}	x		x	
Ni^{2+}			x	
Cu^{2+}		x		x
Ag^{+}	x	x		x
S^{2-}		x	x	
CN^{-}		x	x	
Zn^{2+}				x
Pb^{2+}		x		x

(continuare tabelul 3.11)

1	2	3	4	5
CSN^-		x	x	x
BF_4^-				x
ClO_4^-			x	x
NO_3^-			x	x
SO_4^{2-}		x	x	
$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}		x	x	
PO_4^{3-}			x	x
Al^{3+}		x		
SiF_6^{2-}			x	
MnO_4				x
$Cr_2O_7^{2-}$				x
IO_4^-				x
ReO_4^-				x
CO_2	x			
NH_4^+	x			
NH_4^+(enzime)	x			

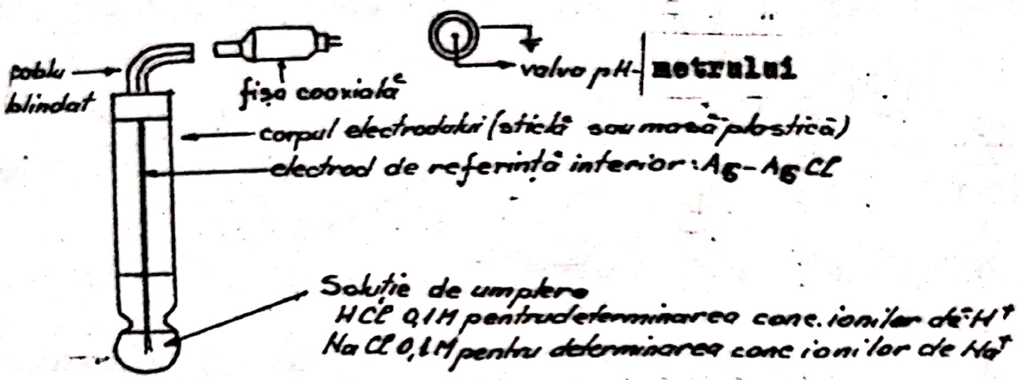
EMIS – au foarte multe întrebuințări. In afară de potențiometrie se mai folosesc ca electrozi indicatori în alte variante ale metodelor electrochimice (amperometrie, voltamperometrie etc.), ca detectori specifici în cromatografia de gaze, în reglarea și controlul automat al proceselor industriale ș.a.

Descrierea cîtorva electrozi selectivi cu membrană

1. Electrodul de sticlă. Primii electrozi de sticlă au fost utilizați pentru indicarea concentrației ionilor de hidrogen. In prezent există electrozi de sticlă, care prezintă specificitate și față de alți cationi.

a. Electrodul de sticlă indicator de pH, denumit în mod

obişnuit electrod de sticlă, este confecţionat dintr-o sticlă de compoziţie specială (pe lîngă SiO_2, conţine Na_2O, CaO, MgO, Li_2O etc.) şi în general are forma unui tub terminat cu un balonaş, cu perete subţire (membrana), care se introduce în soluţia al cărei pH dorim să-l măsurăm (fig.3.61).

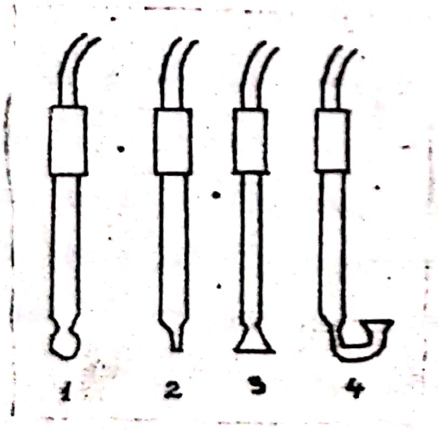


HCl 0,1 M pentru determinarea conc.ionilor de H^+

NaCl 0,1 M " " conc.ionilor de Na^+

Fig.3.61. Schema de principiu a unui electrod de sticlă.

Formele comerciale ale electrozilor de sticlă sînt redate în fig.3.62.



Balonaşul conţine o soluţie de pH constant (eventual cunoscut) şi un electrod de referenţă, de obicei, de clorură de argint sau de calomel. Pentru măsurări, electrodul de sticlă se asociază cu un

Fig.3.62. Diferite tipuri de electrozi de sticlă (forme comerciale):

1 - electrod sferic de precizie mare, folosit pentru măsurări în lichide;

2 - electrod cilindric de precizie mică, folosit pentru măsurarea în lichide şi produse vîscoase;

3 - electrod plan, pentru măsurări de pH la suprafaţă;

4 - electrod cu cupă, pentru măsurări cu soluţie în cantitate mică, 0,2-0,5 ml.

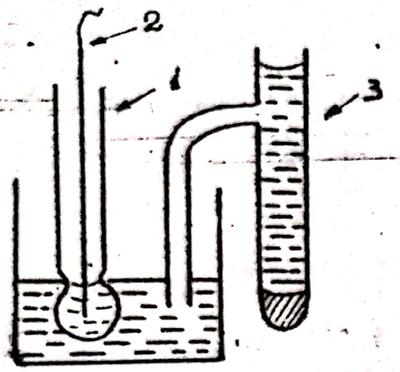


Fig.3.63. Schema unui electrod de sticlă asociat cu un electrod de referință exterior:
1 - electrodul de sticlă;
2 - electrodul de referință interior (ref.1);
3 - electrodul de referință exterior (ref.2).

electrod de referință introdus în soluția exterioară (fig.3.63). Sistemul corespunde pilei galvanice:

$$ref._1,\ H_1^+ \ \Big|\overset{m}{\ }\Big|\ H_x^+, ref._2$$

1 - soluția interioară,
x - soluția exterioară, de analizat;
m - membrana de sticlă.

Potențialul electrodului este determinat, în primul rînd, de activitatea ionilor de ambele părți ale membranei (rel.3.103) și conform relației (3.104) va fi dat de:

$$E = K - 0{,}059\ pH_x \qquad (3.111)$$

care reprezintă funcția de pH a electrodului de sticlă. Valoarea lui K depinde de pH-ul soluției interioare, de electrodul de referință folosit și de valoarea potențialului de joncțiune.

Dacă în lanțul galvanic reprezentat în fig.3.63, pH-ul soluției din exteriorul balonașului este identic cu cel exterior și cei doi electrozi de referință sînt identici, F.E.M. a pilei ar trebui să fie egală cu zero. In realitate se observă o diferență de potențial, care poate varia de la cîțiva milivolți pînă la cîteva zeci de milivolți, în funcție de grosimea membranei și de calitatea sticlei.

Acest potențial poartă numele de "potențial de asimetrie" al electrodului de sticlă și se datorește diferențelor în proprietățile fizico-chimice ale celor două suprafețe de sticlă

ale balonaşului. Aceste diferenţe pot fi datorate unui conţin diferit în metalul alcalin, în gradul de umflare, în capacitatea diferită de absorbţie etc. Potenţialul de asimetrie variază cu temperatura; din această cauză este necesară o etalonare, înainte de orice utilizare.

Rezistenţa electrică a membranei. Membrana de sticlă are o rezistenţă extrem de mare (100 la 1000 M Ω , la 25°C), de unde se nasc curenţi paraziţi produşi de efectele de capacitate. Pentru eliminarea acestor fenomene jenante, se realizează blindarea electrodului şi folosirea unor conductori coaxiali (fig. 3.61).

Utilizarea şi păstrarea electrodului. Inainte de folosire, electrodul de sticlă se ţine o zi în apă distilată. Intre două măsurări, de asemenea, se ţine în apă distilată. In cazul formării unor depozite aderente pe balonaşul de sticlă, se utilizează, pentru curăţire, după natura produsului format, fie o soluţie acidă (HCl 0,1 N), fie un agent organic (alcool, acetonă). După un astfel de tratament electrodul trebuie spălat cu multă apă distilată.

Electrodul de sticlă se comportă ca un veritabil electrod indicator al ionilor de hidrogen, în domeniul de pH 1-10. Sub pH = 1 şi peste pH = 10, dependenţa potenţialului de electrod de pH-ul soluţiei, nu este liniară. Din această cauză, la măsurări de precizie, trebuie aduse corecţii acestei abateri.

In fig.3.64 este redat graficul pentru corectarea pH-ului determinat cu un electrod de sticlă, tip "Corning 015", respectiv "Beckman G.P.".

Se observă că în domeniul acid corecţia este negativă, iar în domeniul alcalin ea este pozitivă. Abaterea de la linearitate în mediu alcalin se numeşte eroare alcalină a electrodului de sticlă. Ea depinde de compoziţia sticlei, de pH şi de na-

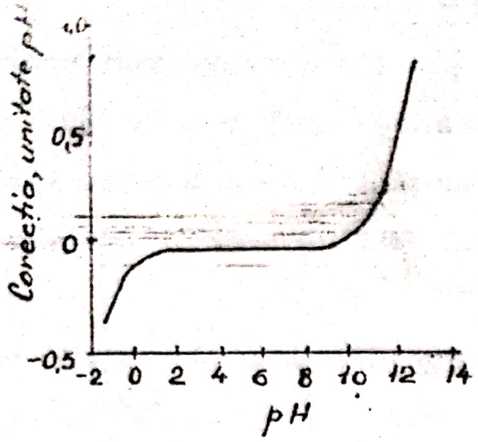


Fig.3.64. Graficul pentru corectarea pH-ului în medii prea acide sau prea alcaline determinat cu electrodul de sticlă tip "Corning 015" respectiv "Beckman G.P".

tura și concentrația în ioni alcalini și în special a ionului de sodiu, în soluție ; de această eroare se mai numește și "eroare de sodiu". Ea se produce datorită faptului că electrodul de sticlă, care conține ioni alcalini în rețeaua sa, fiind introdus într-o soluție ce conține aceeași ioni, se transformă treptat dintr-un electrod reversibil în raport cu ionii de hidrogen, într-un electrod reversibil în raport cu ionii alcalini din soluție, pentru care potențialul de electrod devine:

$$E_{Me} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Me^+}$$

Conform acestei relații, este evident, că cu cît activitatea ionilor alcalini din mediul în care se face măsurarea de pH este mai mare, cu atît și potențialul corespunzător va fi mai mare. Abaterea observată în mediu puternic acid este de semn contrar și se numește eroare acidă. Fiind semnificativă numai sub pH = 0, are o importanță practică mult mai redusă decît cea alcalină.

Din cauza erorilor amintite, funcția E = f(pH) a electrodului se stabilește prin etalonare cu soluții tampon standard, iar etalonarea se verifică din timp în timp. Rezistența electrozilor de sticlă, fiind mare, determinările de F.E.M se efectuează cu voltmetre electronice.

Întrucît mecanismul de funcționare al electrodului de sticlă nu implică schimb de electroni, el poate fi folosit ca elec-

trod indicator al ionilor de hidrogen în medii oxidante sau reducătoare, adică acolo unde ceilalţi electrozi indicatori ai ionilor de hidrogen nu dau rezultate. Electrodul de sticlă mai are şi alte avantaje:

- poate fi folosit la măsurarea pH-ului unor soluţii cu suspensii; în soluţiile care conţin proteine sau alţi coloizi, care au tendinţa să adere la membrana de sticlă se vor obţine rezultate eronate;

- electrozii de sticlă confecţionaţi dintr-o sticlă specială permit măsurarea pH-ului la temperaturi ridicate (pînă la 85°C);

- electrodul de sticlă poate fi folosit în solvenţi organici cu condiţia ca aceştia să nu fie complet anhidri. In medii neapoase, electrodul de sticlă funcţionează defectuos, datorită deshidratării parţiale a membranei de sticlă. El poate fi repus în situaţia de a răspunde prompt la pH-ul soluţiei, dacă în prealabil este îmbibat cu apă. In general, electrodul de sticlă nu trebuie lăsat să se usuce, decît în cazul în care nu este folosit pentru perioade foarte lungi;

- electrodul de sticlă prezintă marele avantaj de a permite controlul şi comanda proceselor industriale, în mod automatizat;

- electrodul de sticlă mai are avantajul că în cursul măsurătorilor nu se introduc substanţe străine în soluţie şi determinările se pot efectua în medii vîscoase, colorate, chiar în prezenţa substanţelor care otrăvesc electrodul de hidrogen, cum ar fi H_2S, H_3As, proteinele etc. Un factor important de care trebuie să se ţină seama în măsurările potenţiometrice cu electrodul de sticlă este temperatura. Aceasta poate influenţa potenţialul electrodului prin:

- variaţia potenţialului după relaţia 3.104;

- variaţia potenţialului standard al electrodului datorită variaţiei potenţialului de asimetrie şi a celui al electrodului de referinţă intern;

- variaţia rezistenţei electrice şi deci a sensibilităţii;

- modificarea limitelor domeniului liniar al funcţiei de electrod.

Uneori cînd temperatura depăşeşte anumite valori, electrodul de sticlă se poate deteriora, fie prin distrugerea membranei, fie prin distrugerea electrodului de referinţă din interior. Astfel, de exemplu, peste 80°C, electrodul intern $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ se deteriorează şi trebuie înlocuit cu unul de $Ag/AgCl/Cl^-$, ce poate funcţiona pînă la 100°C.

- O contraindicaţie esenţială pentru folosirea electrodului de sticlă este prezenţa fluorurilor şi fluorosilicaţilor, care atacă sticla. Faptul că electrodul de sticlă dă indicaţii precise şi rapide explică larga sa utilizare în măsurările potenţiometrice directe curente (pH - metrie) şi în titrările potenţiometrice.

Utilizarea electrozilor de sticlă este condiţionată însă de următoarele cerinţe:

- necesită aparate electronice, datorită rezistenţei electrice mari pe care o are;

- trebuie manipulaţi cu atenţie, deoarece sînt foarte fragili;

- indicaţiile obţinute în medii puternic bazice, puternic acide sau parţial apoase trebuie corectate;

- pentru măsurarea mai precisă trebuie etalonaţi pentru a elimina erorile cauzate de variaţia potenţialului de asimetrie. Dat fiind faptul, că pentru măsurările de tensiune electromotoare, acest electrod trebuie asociat cu un electrod extern de referinţă, astăzi majoritatea fabricilor livrează aşa-numitul

"lanţ de electrozi" care are realizată această asociere dintre electrozi, urmînd doar să se introducă în interiorul soluţiei al cărei pH ne interesează. In fig.3.65 este redat, spre exemplificare, un astfel de lanţ de electrozi, livraţi de fabrica Jena.

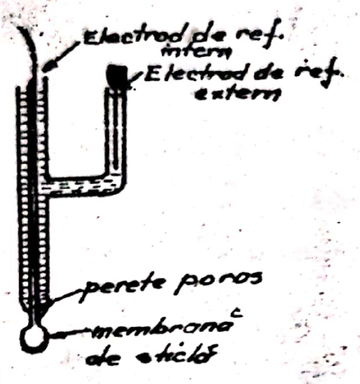


Fig.3.65. Lanţ de electrozi

b. Electrodul de sticlă pentru determinarea Na^+

Electrozii de sticlă, în funcţie de compoziţia sticlei, răspund, atît la variaţii de pH, cît şi la variaţii de concentraţie a altor ioni, mai ales a cationilor monovalenţi: Na^+, K^+, Ag^+ etc.

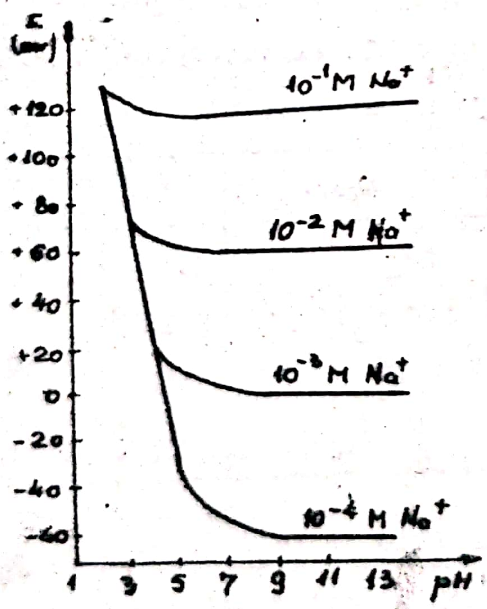


Fig.3.66. Interferenţa H^+ pentru un electrod de sticlă pentru sodiu (Orion, model 94-11).

Electrodul de sticlă pentru determinarea Na^+, are ca soluţie de umplutură, o soluţie de NaCl 0,1 M. Teoretic, acest electrod poate funcţiona într-o gamă largă de concentraţii, de la 1 M la 1.10^{-6}M în sodiu.

In fig.3.66

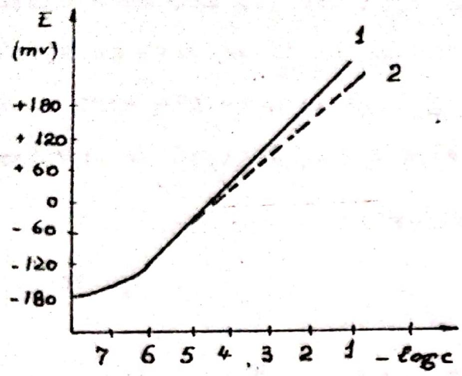


Fig.3.67. Curba de etalonare a electrodului de sodiu (Orion):
Curba 1-variația potențialului în funcție de activitatea Na^+;
Curba 2-variația potențialului în funcție de concentrația Na^+.

este redată influența prezenței H^+, iar în fig. 3.67 este prezentată curba de etalonare a unui electrod de sticlă pentru sodiu (Orion, model 94-11)

In tabelul 3.12 sînt date valorile constantei de selectivitate exprimate ca raportul dintre sensibilitatea electrodului la ionul jenant și sensibilitatea electrodului la ionul de sodiu (Orion, model 94-11).

Tabelul 3.12

Constantele de selectivitate ale electrodului de sodiu, în prezența cîtorva cationi.

Cationul	K	Cationul	K
Li^+	2.10^{-3}	NH_4^+	$3.10.^{-5}$
K^+	1.10^{-3}	$N(C_2H_5)_4^+$	5.10^{-4}
Pb^{2+}	3.10^{-5}	Ag^+	350
Cs^+	$1,5.10^{-3}$	Tl^+	2.10^{-4}

Sticlele cu un conținut mai mare în Li_2O sînt mult mai puțin sensibile la ionul de Na^+, din care cauză se folosesc la determinarea ionului de H^+, pînă la pH = 11-12.

Timpul de răspuns al electrodului de sticlă pentru sodiu, variază de la cîteva secunde, în soluția 10-1M, la cîteva

minute, în apropierea limitei de detecție.

Dacă acest electrod este introdus, ocazional, în soluții care conțin ioni interferenți, K^+ și H^+, în concentrație mare, răspunsul este mai lent. De asemenea, răspunsul crește pînă la o oră, atunci cînd se lucrează la temperaturi diferite de temperatura normală.

2. Electrodul cu membrană schimbătoare de ioni lichidă pentru calciu

In cazul acestui electrod, membrana schimbătoare de ioni lichidă, poate fi formată dintr-o sare de calciu a acidului di-2-etilhexilfosforic, $Ca(DEPH)_2$, dizolvată într-un solvent organic, iar membrana suport, din acetat de celuloză (fig.3.68).

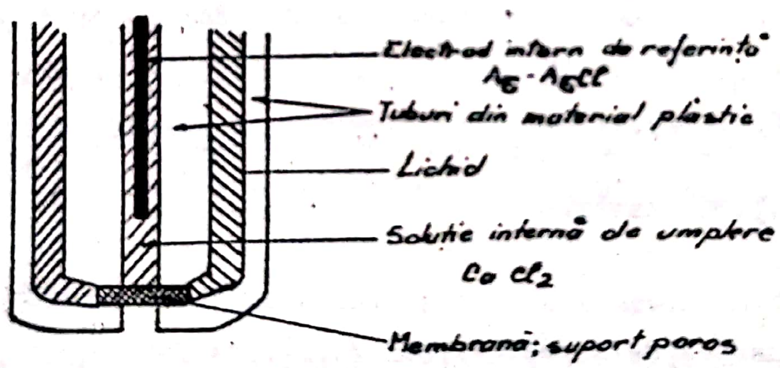


Fig.3.68. Reprezentarea schematică a unui electrod pentru calciu

Folosirea acestui electrod e limitată de solubilitatea sării organice în apă (10^{-4} mol.l^{-1}) și de cea a Ca^{2+}, în faza organică (1 mol.l^{-1}). In fig.3.69 și 3.70 sînt prezentate curbele influenței prezenței H^+ și Na^+, iar în tabelul 3.13

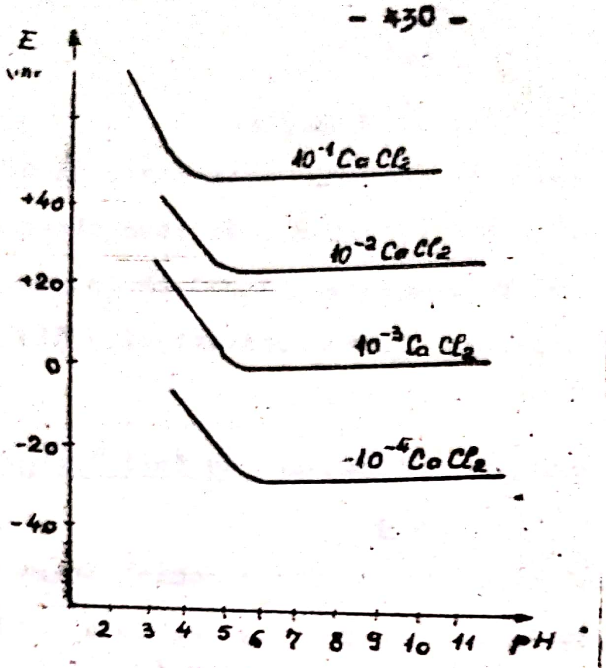


Fig.3.69. Interferenţa ionului H^+.

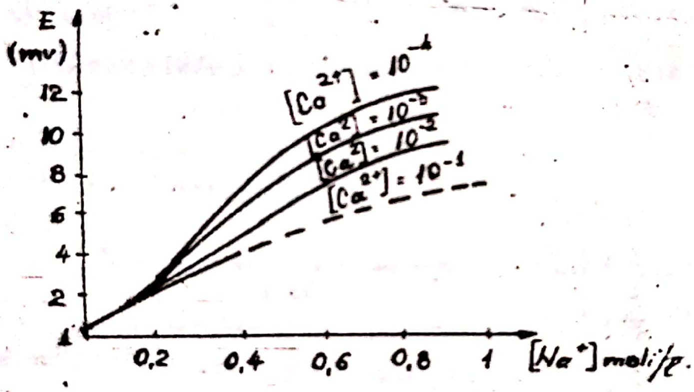


Fig.3.70. Interferenţa ionului de sodiu.

Tabelul 3.13

Constantele de selectivitate exprimate sub forma raportului răspunsului electrodului la ionul jenant şi la ionul de calciu

Cationul	K	Cationul	K
Zn^{2+}	3,2	Ni^{2+}	0,080
Cu^{2+}	1,0	Sr^{2+}	0,017
Fe^{2+}	0,80	Mg^{2+}	0,014
Pb^{2+}	0,63	Ba^{2+}	0,010
Cu^{2+}	0,27		

3. Electrodul cu cristal pentru fluor

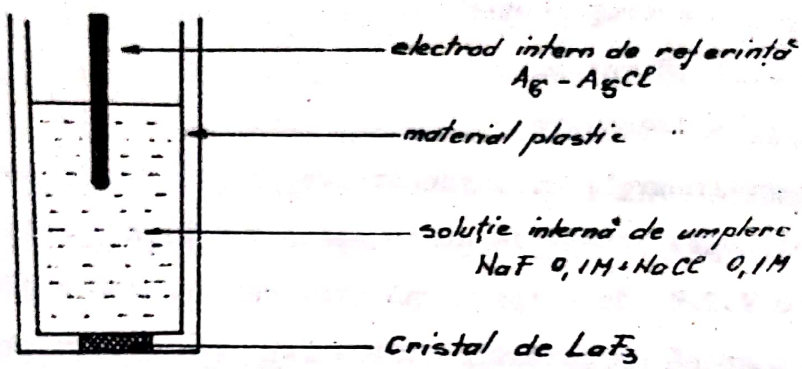


Fig.3.7. Reprezentarea schematică a unui electrod pentru fluor.

Cristalul utilizat este format din fluorură de lantan (LaF_3), fixat într-o rășină epoxi incasabilă care poate conține 25% HF și posedă o mare rezistență la acizi, baze și solvenți organici. In acest cristal, ionii F^- se pot ușor deplasa între spațiile lacunare ale rețelei. Conductibilitatea mare a LaF_3 ($10^{-7}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$) e atribuită mobilității mari a F^- în interiorul cristalului. Ionii La^{3+} sînt ficși.

Selectivitatea electrodului se bazează pe faptul că lacunele din cristal acceptă numai F^-, ceilalți ioni sînt excluși, datorită formei sau încărcării lor. Electrodul de fluor permite măsurarea F^- de la 10^{-1} la 10^{-6} mol/l.

pH-ul optim de măsurare e cuprins între 5 și 5,5, deoarece în medii puternic acide, F^- complexează H^+. O interferență puternică o are OH^-. Electrodul pentru fluor, servește, în prezent, controlului continuu a F^-, în apa de băut, la dozarea F^- în oase, băi minerale etc.

3.3.4. Aparatura folosită în potenţiometrie

Aparatele folosite în potenţiometrie pot fi clasificate în:

- potenţiometre
- pH metre
- ionometre .

Potenţiometrele sînt construite pe principiul metodei compensaţiei, care constă în compensarea F.E.M. a celulei de studiat cu o F.E.M. de aceeaşi valoare, dar de semn contrar, produsă de o sursă de curent continuu (baterie, acumulator). Aducerea F.E.M. de compensare la valoarea F.E.M. a celulei studiate se face cu ajutorul unor rezistenţe etalonate. Pentru o etalonare exactă a valorii F.E.M. a sursei de curent continuu, aceasta se compensează cu F.E.M. a unui element Weston. In fig. 3.72 este redată schema cea mai simplă a unui astfel de potenţiometru, care permite citirea directă a F.E.M. a pilei studiate, pe rezistenţa Re, etalonată în volţi şi subdiviziuni de volt (în locul punţii cu fir).

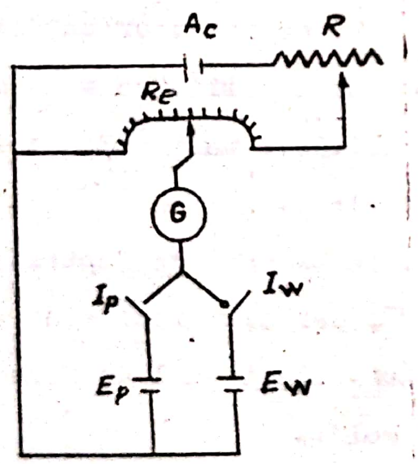


Fig.3.72. Schema simplă a unui potenţiometru.

Pentru a efectua o determinare cu un astfel de potenţiometru, se procedează în modul următor:

Cu ajutorul întrerupătorului Iw se introduce în circuit pila Weston şi se aranjează rezistenţa Re, pentru valoarea corespunzătoare tensiunii acestei pile (1,0183 V(20°C). Se manevrează reostatul R pînă cînd prin circuit nu va trece curent.

Odată reostatul R reglat, el rămîne astfel pregătit pentru măsurările care urmează să se efectueze. Se deschide apoi întrerupătorul I_w și se închide întrerupătorul I_p, adică se introduce pila de studiat în circuit. In acest caz deviația acului galv. va fi compensată numai prin manevrarea rezistenței Re, citindu-se direct valoarea acesteia. La astfel de potențiometre, problema esențială constă în obținerea unor rezistențe Re perfect etalonate. Aceasta se realizează prin folosirea unor rezistențe compuse din mai multe decade.

Astfel de potențiometre sînt utile numai pentru măsurarea F.E.M. a pilelor cu electrozi caracterizați de rezistențe electrice mici, care sînt electrozii indicatori de hidrogen (chinhidrenă, de stibiu).

Domeniul de măsurare al unui potențiometru este funcție de:

- tensiunea furnizată de sursa de curent continuu;
- subdiviziunile rezistenței reglabile;
- sensibilitatea galvanometrului, mai ales pentru tensiuni mici.

Precizia de măsurare este condiționată, în deosebi, de:

- precizia etalonării rezistenței Re;
- sensibilitatea galv., care determină cea mai mică diferență între F.E.M. care se compară (de obicei 10^{-6} A/div. scară);
- anumiți parametri ca, temperatură, potențial de contact, instabilitatea contactelor etc.

Dacă rezistența celulei electrochimice este mai mare (mai mare de 10.000 Ω), de exemplu, în cazul folosirii electrozilor de sticlă, precizia de măsurare este afectată, deoarece sensibilitatea galv. este redusă. De aceea, pentru rezistențe superioare ($> 0,1\ M\Omega$) este necesar să se utilizeze alte aparate de măsurare a F.E.M., de exemplu pH-metre cu

dispozitive electronice de amplificare.

<u>pH-metre</u>. pH-metrele sînt aparate folosite la determinarea activității ionilor de hidrogen sau a F.E.M. a unei pile. Scara lor de măsurare este gradată, direct în pH și mV.

pH-metrele sînt de mai multe feluri:

pH-metre electrice și pH-metre electronice.

Acestea, la rîndul lor, pot fi pH-metre cu montaj potențiometric (Poggendorff și pH-metre cu citire directă.

In fig.3.73 este redată schema de principiu a unui pH-metru cu montaj potențiometric.

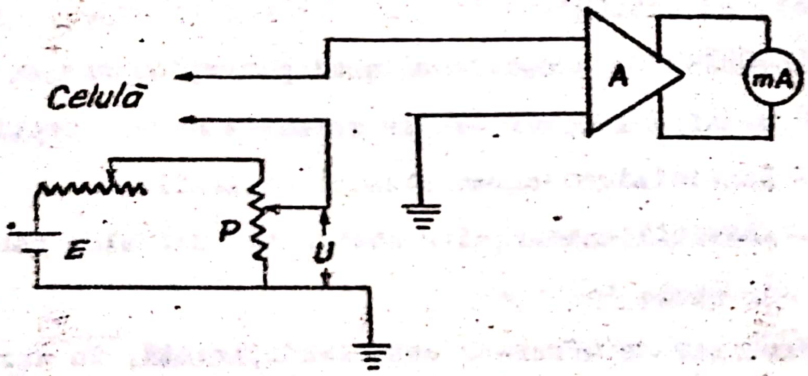


Fig.3.73. Schema de principiu a unui pH-metru cu montaj potențiometric:
E - generator de curent continuu;
P - potențiometru;
U - tensiunea opusă pilei de determinat;
A - amplificator de curent continuu.

<u>pH-metrele cu citire directă</u>, de obicei, sînt voltmetre electronice cu foarte mare rezistență de intrare. Principiul de funcționare al acestor pH-metre, constă în etalonarea semnalului de ieșire al amplificatorului cu ajutorul unui semnal de

intrare, dat de o F.E.M. cunoscută sau de un pH cunoscut.

In fig.3.74 este redată schema de principiu a unui pH-metru modern.

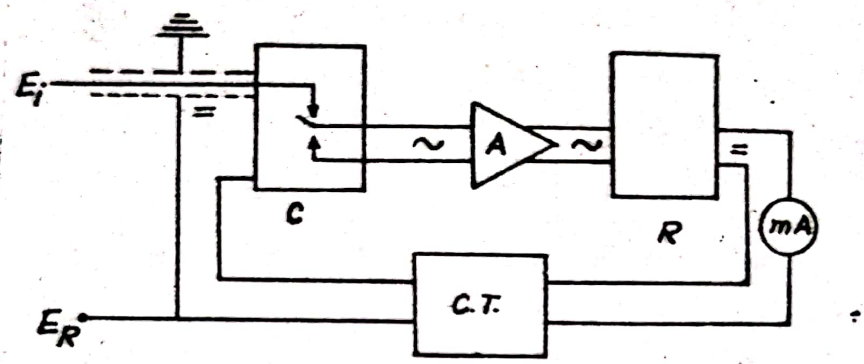


Fig.3.74. Schema de principiu a unui pH-metru cu citire directă cu amplificator de curent alternativ:

E_i – electrodul de lucru;

E_R – electrodul de referinţă;

C – convertizor (= ⟶ ~)

A – amplificator de curent alternativ;

R – rectificator (~ ⟶ =)

C.T – compensator de temperatură;

mA – instrumentul de măsură.

F.E.M. a pilei formate din electrodul indicator şi electrodul de referinţă este transformată în tensiune alternativă, apoi amplificată şi redresată. Această tensiune este indicată de instrumentul de măsură.

<u>Ionometrele</u> sînt pH-metre milivoltmetre, care permit determinarea directă a concentraţiei unui anumit ion, printr-o simplă citire.

3.3.5. Aplicaţii ale potenţiometriei la curent zero

Metoda potenţiometrică la i = o, poate fi folosită la determinarea unor mărimi fizico-chimice (potenţial formal, potenţial standard, constanta de echilibru, constanta de disociere, produs de solubilitate, numărul de electroni ce intervin în reacţia de electrod), precum şi la determinarea concentraţiei, prin metoda directă şi prin metoda indirectă (titrare potenţiometrică).

1. Determinarea potenţialului standard

In acest scop se poate folosi metoda extrapolării. De exemplu, pentru o pilă formată dintr-un electrod de hidrogen şi unul de clorură de argint, tensiunea măsurată în funcţie de conc. HCl este dată în tabelul 3.14.

Tabelul 3.14

Variaţia FEM în funcţie de conc. HCl

HCl, concentraţia (m)	E (V)
0,003564	0,52527
0,004488	0,50384
0,006239	0,48747
0,008636	0,47135
0,011195	0,45861
0,01710	0,43783
0,02563	0,41824

Variaţia F.E.M. a pilei e determinată de variaţia conc. ionului de clor, care la rîndul lui, modifică potenţialul electrodului de AgCl.

Deci F.E.M. a pilei va depinde de concentraţia ionului de clor, conform relaţiei din Nernst (25°C):

$$E = E_o - 0,118 \log m - 0,118 \log f_{\pm}$$

$$E + 0{,}118 \log m = E^0 - 0{,}118 \log f^{\pm} \qquad (3.112)$$

în care m = molalitatea; $f^{\pm}$ - coeficient mediu de activitate.

Pe baza relațiilor:

$$\log f^{\pm} = -0{,}509\sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

în care I - tăria ionică, se poate reprezenta grafic:

$E + 0{,}118 \log m$ în funcție de $\sqrt{m}$ (fig.3.75)

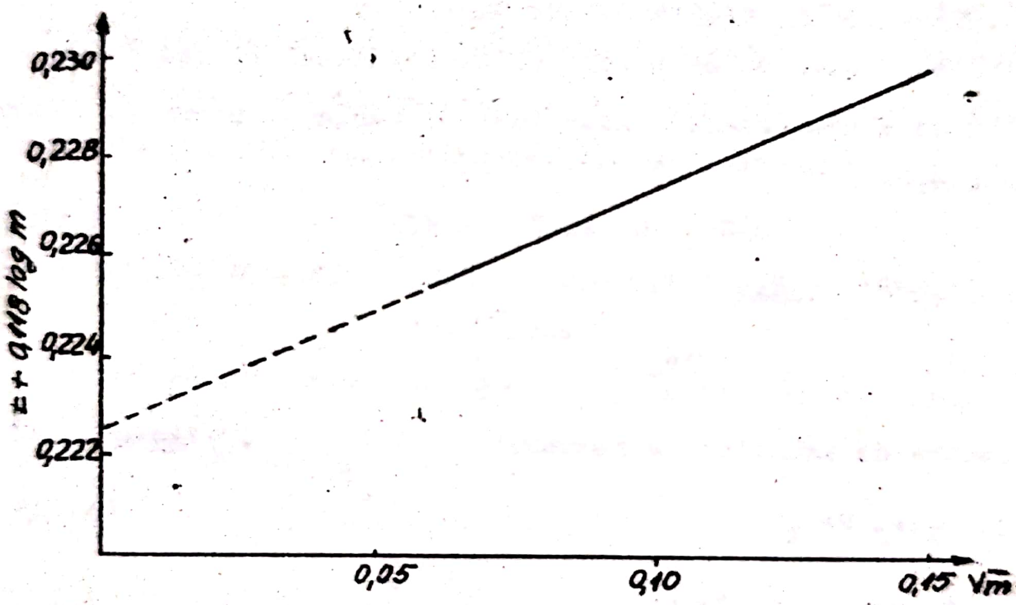


Fig.3.75. Determinarea lui E^0 pentru electrodul de clorură de argint, după valorile din tabelul 3.14.

Dacă se cunoaște E^0 se poate determina $f^{\pm}$

$$\log f^{\pm} = \frac{E_0 - E - 0{,}118 \log m}{0{,}118} \qquad (3.113)$$

Astfel pentru $E_0 = 0{,}2224$ V ; [+ Cl] = 0,006239 și

$E = 0{,}48747$ V obținem

$\log f^{\pm} = -0{,}0378$; $f^{\pm} = 0{,}917$.

In cazul când în soluția cercetată se află ambele specii, "oxidată și redusă" ale ionului, potențialul acestui sistem

este dat de relaţia lui Peters:

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

In acest caz, pentru ca F.E.M. a pilei să fie egală cu potenţialul formal, este necesar ca [ox] = [red].

Această condiţie se poate realiza, fie prin prepararea corespunzătoare a soluţiei, fie prin titrarea a 1/2 din cantitatea totală a speciei, redusă sau oxidată.

2. Determinarea constantei de echilibru

Potenţialul de echilibru al electrodului şi constanta de echilibru a unei reacţii sînt date de variaţia energiei libere, prin expresia:

$$\Delta G = -RT \ln K = -nFE^o \qquad (3.114)$$

Pentru 25°C obţinem:

$$\log K = \frac{nE^o}{0,059}$$

Constanta de echilibru a reacţiei: $n_1 \, Red_2 + n_2 \, Ox_1 \rightleftharpoons$

$$n_1 \, Ox_2 + n_2 \, Red_1 \qquad (3.115)$$

se poate scrie sub forma:

$$K = \frac{a^{n1}_{Ox_2} \; a^{n2}_{Red_1}}{a^{n1}_{Red_2} \; a^{n2}_{Ox_1}} \qquad (3.116)$$

Reacţia (3.115) constă din reacţiile parţiale pentru care potenţialele de echilibru sînt:

$$E_1 = E_1^o + \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{a_{ox1}}{a_{Red_1}} \qquad (3.117)$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{a_{Ox2}}{a_{Red_2}}$$

La echilibrul $E_1 = E_2$

deci $$E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{ox2}}{a_{Red_2}}\right)^{1/n2} \left(\frac{a_{Red_1}}{a_{ox1}}\right)^{1/n_1} \qquad (3.118)$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \left(\frac{a_{ox_2}}{a_{Red_2}}\right)^{n_1} \left(\frac{a_{Red_1}}{a_{ox_1}}\right)^{n_2} \qquad (3.119)$$

$$\ln K = \frac{n_1\, n_2\, F(E_1^0 - E_2^0)}{RF} \qquad (3.120)$$

Constanta de echilibru calculată din potențialul standard este o constantă termodinamică. In condiții reale, se măsoară constantele formale, care sînt funcție de concentrația reactanților.

3. Determinarea constantei de disociere a unui acid slab (bază slabă)

Pentru un acid slab, HA, care disociază într-o singură treaptă, constanta de disociere este:

$$K'_{HA} = \frac{[H] \cdot [A^-]}{[H\,A]} \qquad (3.121)$$

iar pH-ul soluției, care conține un acid slab și sarea sa este:

$$pH = pK'_{HA} - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (3.122)$$

Cînd $[HA] = [A^-]$ (la jumătatea cantității titrate pe curba de neutralizare):

$$pH = pK'_{HA} \qquad (3.123)$$

Deci, dacă se titrează un acid slab cu o bază tare și se urmărește pH-ul soluției în funcție de adaosul de reactiv, pH-ul corespunzător neutralizării jumătății din cantitatea de acid solvită, permite calcularea constantei de disociere a acidului slab. Constanta de disociere măsurată este o constantă aparen-

tă, deoarece în soluţie există mai multe echilibre.

4. Determinarea produsului de solubilitate

Produsul de solubilitate al unei sări greu solubile se poate determina, folosind o pilă a cărei FEM depinde de activitatea uneia dintre ionii sării. Astfel, folosind relaţia pentru electrozii de specia doua, se obţine:

$$\log P = \frac{E-E^{0}_{M^{+}/M}}{0,059} + \log a_{X^{-}} \qquad (3.124)$$

Pentru compuşii uni-univalenţi la echilibru,

$$a_{X^{-}} = a_{M^{+}} = \sqrt{P_{MX}}$$

şi deci

$$\log \sqrt{P} = \frac{E_{echiv} - E^{0}_{M^{+}/M}}{0,059} \qquad (3.125)$$

Ca exemplu, redăm determinarea produsului de solubilitate al Ag Cl, din curba de titrare a Ag^{+} cu Cl^{-} (fig.3.76).

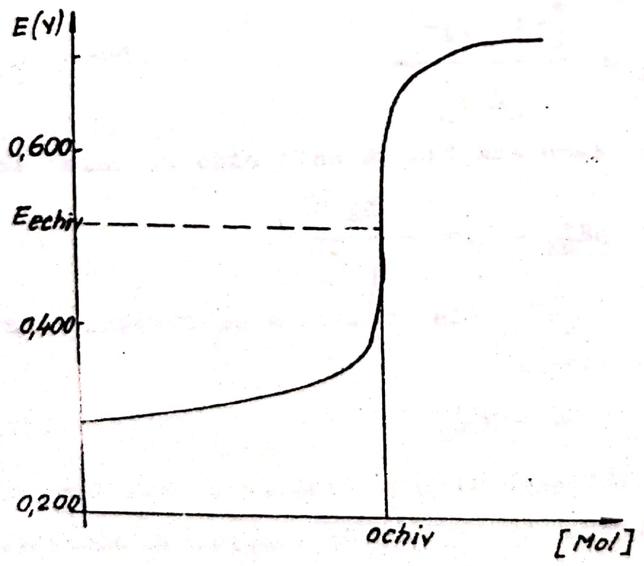


Fig.3.76. Curba de titrare a ionului Ag^{+} cu ionul Cl^{-}.

5. Determinarea numărului de electroni ce intervin într-o reacţie de electrod

De obicei, numărul de electroni ce intervin într-o reacţie de electrod, se determină culometric. Totuşi, mai puţin precis, se poate efectua această determinare şi cu ajutorul metodei potenţiometrice.

Astfel, din relaţia lui Peters, pentru o reacţie generală:

$$O_x + ne \rightleftharpoons red, \text{ la } (25°C):$$

$$n = \frac{0,059 \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}}{E - E^{o}_{ox/red}} \qquad (3.126)$$

şi corespunde pantei dreptei în coordonatele $\lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} =$ $= f(E-E^{o}_{ox/red})$.

6. Determinarea concentraţiei

Pentru determinarea concentraţiei se pot folosi metode directe şi metode indirecte. Ambele grupe de metode se bazează pe proporţionalitatea ce există între FEM măsurată şi concentraţia ionului de determinat.

In metodele directe concentraţia ionilor se determină printr-o singură măsurare a FEM a unei celule, formată din electrodul indicator pentru ionul de dozat şi un electrod de referinţă, convenabil ales, al cărui potenţial este cunoscut. Calculul are la bază relaţia lui Nernst.

In metodele indirecte FEM a fost folosită pentru indicarea punctului final al titrării.

Metode directe. Pentru determinarea concentraţiei unei singure specii, trebuie menţinuţi la valoare constantă şi cunoscută, toţi ceilalţi parametrii ai sistemului. De exemplu, concentraţia ionilor de Ag^{+} se poate determina, măsurînd FEM a

pilei galvanice:

$$Hg, Hg_2Cl_2 \mid KCl_{(sat)}, \parallel Ag^+ \text{ (X moli)}, \ Ag \qquad (3.127)$$

exprimată prin relaţia:

$$E_{pilă} = E^{\circ}_{Ag} - E_{calomel} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag} + \qquad (3.128)$$

E°_{Ag} şi $E_{calomel}$, fiind cunoscute, $[Ag^+]$ se poate calcula.

Măsurătorile de acest gen au o precizie redusă, datorită, erorilor cauzate de:

a) apariţia potenţialului de difuziune (joncţiune) la limita de separare a celor doi electrozi şi

b) de necunoaşterea valorii exacte a coeficienţilor de activitate.

Pentru evitarea, în mare măsură, a acestor dificultăţi se pot folosi următoarele metode:

a) Metoda pilelor de concentraţie:

Electrod 1	Electrod 2
Electrod pentru fluor, NaF	NaF, electrod pentru fluor
C_1	C_2
f_1	f_2

In această metodă, soluţia de analizat (2) este comparată cu o soluţie de compoziţii cunoscută (1). FEM a unei astfel de pile este:

$$E_{pilă} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1 f_1}{C_2 f_2} + E_j \qquad (3.129)$$

Dacă se utilizează o cantitate mare de electrolit indiferent, în ambele semi-celule şi dacă se lucrează cu concentraţii, C_1 şi C_2, apropiate, (E_j, funcţie de diferenţa concen-

trațiilor în electrolit, $C_1 - C_2$, devine neglijabil), se obține:

$$E_{pilă} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \qquad (3.130)$$

Dacă C_1 este cunoscut, măsurarea lui $E_{pilă}$ permite calcularea lui C_2. In aplicarea acestei tehnici, cele două semi-celule trebuie să fie la aceeași temperatură.

b) Metoda curbelor de etalonare

Dacă soluțiile necunoscute sînt soluții pure ale ionului de dozat sau dacă au compoziții ionice asemănătoare, electrodul specific poate fi etalonat cu soluții etalon de compoziție cunoscută. De exemplu, dacă trebuie să se determine sodiul în eșantioane de apă de mare, de diluție variată, etaloanele vor fi preparate prin diluarea unei ape de mare sintetice, de concentrație cunoscută în sodiu. Curbele de etalonare obținute în acest mod, nu sînt totdeauna linii drepte și pot avea pante inferioare lui 59,2 mV (25°C).

In fig.3.77 este redată curba de etalonare a unui electrod pentru calciu cu soluții pure de Ca Cl_2.

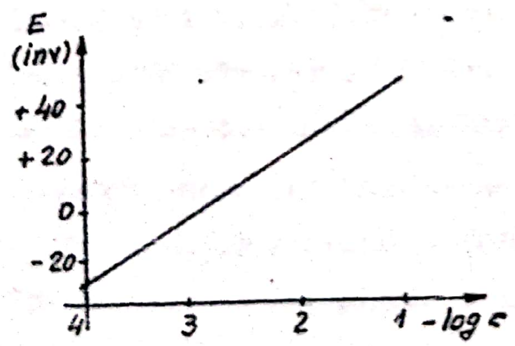


Fig.3.77. Curba de etalonare a unui electrod de calciu cu soluții pure de CaCl2.

c) Metoda etalonării electrodului și a aparatului. In acest scop se folosesc următoarele aparate:

- pH-metre cu citire directă, în pH;
- ionometre, care furnizează, printr-o simplă citire, concentrația ionului în $mol.l^{-1}$ sau p.p.m. care necesită o etalonare a scării.

Pentru etalonare, de obicei, se folosesc două soluţii etalon, una cu concentraţia mai mare şi alta cu concentraţia mai mică, decît concentraţia soluţiei de analizat.

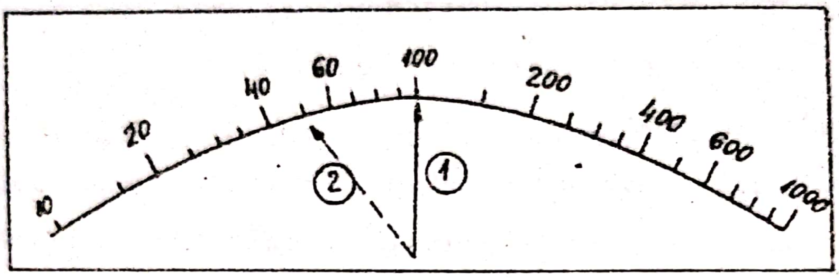


Fig.3.78. Scară logaritmică de la 10 la 1000 a unui ionometru.

De exemplu, pentru măsurarea concentraţiei ionului F^-, de ordinul 0,8 p.p.m., cu un electrod specific pentru fluor, se pot folosi următoarele soluţii etalon:

soluţia (1) = 1 p.p.m.

soluţia (2) = 0,5 p.p.m.

Cu soluţia (1) se reglează acul indicator al aparatului (fig.3.78) la diviziunea 100, cu ajutorul unui buton de etalonare. In acest caz, diviziunea 10 trebuie să corespundă la 0,1 p.p.m. Apoi electrozii sînt introduşi în soluţia (2). Dacă acul indicator nu indică diviziunea 50, atunci se manevrează sistemul compensator de pantă (după ce s-a manevrat, iniţial, sistemul compensator de temperatură), pînă ce acul indicator atinge diviziunea 50. După această operaţie, electrozii şi aparatul sînt etalonaţi şi se poate trece la determinarea concentraţiei soluţiei de analizat (dacă se admite că între diviziunile 50 şi 100, răspunsul aparatului este liniar în funcţie de -lgC, pentru o temperatură constantă).

Dacă eşantioanele posedă o forţă ionică necunoscută şi

variabilă, se adaugă la toate eşantioanele şi la soluţiile etalon, o soluţie cu forţă ionică foarte mare, care permite obţinerea unei forţe ionice ridicate şi practic constante, pentru fiecare soluţie.

De exemplu, pentru măsurarea corectă a pH-ului e preferabil să se lucreze în mediu de NaCl M.

3.3.6. Determinarea potenţiometrică a pH-ului

Pentru determinarea potenţiometrică a pH-ului este necesară realizarea unei pile dintr-un electrod indicator în raport cu ionii de hidrogen din soluţia de analizat şi un electrod de referinţă al cărui potenţial este independent de concentraţia acestora. In acest scop se pot folosi următorii electrozi indicatori:

- electrodul de hidrogen - gaz;
- electrodul de chinhidronă;
- electrodul de stibiu;
- electrodul de sticlă.

Aceşti electrozi indicatori pot fi utilizaţi, atît la măsurarea pH-ului, cît şi pentru indicarea punctului final în titrarea potenţiometrică de neutralizare.

Determinarea pH-ului cu electrodul de hidrogen. Se asociază electrodul de hidrogen cu un electrod de referinţă, de obicei, electrodul de calomel saturat, formîndu-se o pilă a cărei FEM este:

$$E_p = E_{cal} - E_{H_2}$$ (electrodul de calomel are un potenţial mai pozitiv decît al electrodului de hidrogen).

Ţinînd cont de relaţia potenţialului electrodului de hidrogen (3.75), se poate scrie:

$$E_p = E_{cal} + 0{,}059\ pH$$

sau $$pH = \frac{E_p - E_{cal}}{0,059} \quad (\text{la } 25°C) \qquad (3.131)$$

Relația (3.131) este valabilă dacă presiunea hidrogenului este de 760 tori. La determinări mai precise se ia în considerare presiunea parțială reală a hidrogenului, ținînd seama de presiunea barometrică(redusă, b_o) și de tensiunea de vapori la temperatura de lucru(p_v). Influența acestor parametri se poate exprima sub forma unui termen de corecție, dat de ecuația:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_o - p_v}{760}$$

care se adună algebric la potențialul electrodului de hidrogen. Astfel, vom avea:

$$pH = \frac{E_{pilă} + \Delta E - E_{cal}}{0,059} \qquad (3.132)$$

Pentru ca electrodul de hidrogen-gaz să funcționeze în condiții corecte trebuie luate o serie de precauții:

- hidrogenul să fie barbotat la presiune constantă (de o atmosferă), în tot timpul măsurării;

- este necesară o barbotare prelungită a hidrogenului, pînă ce electrodul poate fi folosit, deoarece, dacă electrodul nu a fost mult timp folosit, el se saturează cu O_2 din atmosferă și echilibrul ce trebuie să se stabilească la introducerea lui în soluție, se stabilește foarte încet și potențialul de electrod variază continuu;

- din soluția de analizat trebuie să lipsească sulfurile, cianurile și compușii cu arsen, substanțe ce otrăvesc suprafața electrodului, făcîndu-l să nu mai corespundă la schimbările de pH ale mediului;

- prezența proteinelor și substanțelor coloidale, de asemenea, este contraindicată;

- de asemenea, este contraindicată prezența substanțelor organice și anorganice (metale nobile) capabile să fie reduse de hidrogen pe suprafața electrodului de platină.

Datorită acestor neajunsuri, electrodul de hidrogen este

mai puţin comod în măsurările analitice uzuale. El prezintă, totuşi, avantajul de a putea fi folosit pe întreg domeniul de pH şi de a funcţiona bine în solvenţi neapoşi ca: alcooli, acetonă, benzen, amoniac lichid. El mai are avantajul că are o rezistenţă electrică mică. Nu poate fi folosit în cazul acizilor şi bazelor volatile care ar fi antrenate cu hidrogenul gazos.

Determinarea pH-ului cu electrodul de chinhidronă. Pentru determinarea pH-ului, electrodul de chinhidronă se asociază, de obicei, cu electrodul de calomel saturat. Legarea electrodului de chinhidronă la borna (+) sau (-) a pH-metrului, depinde de pH-ul soluţiei de analizat. In cazul soluţiilor cu pH-ul mai mic de 7, electrodul de chinhidronă constituie anodul pilei formate, iar în cazul soluţiilor cu pH-ul mai mare ca 7, constituie catodul. Ca urmare, în cazul soluţiilor acide pH-ul se va calcula cu ajutorul relaţiei (3.99).

Folosirea electrodului de chinhidronă este limitată la pH-ul 8, din cauza disocierii hidrochinonei, care este un acid bibazic (pK_1 = 9,75; pK_2 = 11,4).

Condiţiile de folosire şi erorile pe care le poate introduce acest electrod au fost descrise în cadrul subcapitolului 3.3.3.4.

Avantajele electrodului de chinhidronă constau în: rezistenţă mică, atinge repede echilibrul, insensibil la prezenţa oxigenului din soluţie acidă, are o mai mare rezistenţă faţă de oxidanţi.

Determinarea pH-ului cu electrodul de stibiu (Vezi subcap. 3.3.3.5).

Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă

Electrodul de sticlă este cel mai folosit electrod pentru determinarea pH-ului. Funcţia de pH a acestui electrod este

exprimată prin relația (3.111).

Cunoscînd valoarea lui K din relația (3.111) se poate determina pH-ul soluției de cercetat. Valoarea lui K se poate determina prin măsurarea FEM a unei pile alcătuite cu o soluție tampon de pH cunoscut. De obicei, determinarea pH-ului cu electrod de sticlă se efectuează, folosind metoda etalonării electrodului și aparatului.

La pH-metrele electronice, pH-ul se citește direct pe scara instrumentului indicator, după o prealabilă etalonare.

Caracteristicile și condițiile de folosire a unui electrod de sticlă pentru determinarea pH-ului au fost expuse în subcap. 3.3.3.6.

3.3.7. Titrarea potențiometrică la curent zero

3.3.7.1. Generalități

Titrarea potențiometrică constă în măsurarea variației FEM în funcție de volumul V de titrant. Determinarea punctului de echivalență al celor doi reactanți este posibilă datorită saltului mare de potențial, ce are loc la acest punct. Spre deosebire de măsurătorile potențiometrice directe, în cazul titrărilor potențiometrice, nu este necesară determinarea valorii absolute a F.E.M., ci numai variația acesteia. Din această cauză, nu se mai pun problemele ridicate de potențialele de joncțiune (etalonarea electrozilor) și cele referitoare la valorile activităților ionice (soluții standard). Pentru ca o reacție de titrare, de exemplu, dintre substanța A și titrantul B, reprezentată prin ecuația generală:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (3.133)$$

să poată fi indicată pe cale potențiometrică este necesar să se îndeplinească următoarele condiții:

- reacția să aibă loc strict după ecuația stoechiometrică

- echilibrul să se stabilească repede şi practic să fie complet deplasat spre dreapta;
- să existe un electrod indicator potrivit.

Ultima condiţie presupune că reacţia de titrare să fie legată direct sau indirect de un sistem redox reversibil, care asigură ca potenţialul electrodului indicator să se stabilească rapid şi să urmeze fidel variaţiile de concentraţie din cursul titrării. In prezent există electrozi indicatori potriviţi pentru toate genurile de reacţii chimice: reacţii de neutralizare, de oxido-reducere, de precipitare şi de complexare.

Titrarea potenţiometrică este larg folosită, nu numai fiindcă permite sesizarea punctului de echivalenţă al reacţiilor de titrare, ci şi pentru că permite urmărirea concentraţiilor reactantului din cursul titrării, oferind posibilitatea de a studia mersul întregii reacţii. De aceea potenţiometria se utilizează ca metodă de lucru ori de cîte ori se studiază o nouă reacţie de titrare sau un nou indicator de culoare; proprietăţile acestora se stabilesc, în general, prin studii potenţiometrice.

Titrarea potenţiometrică se foloseşte, de asemenea, şi în medii neapoase, pentru care măsurătorile potenţiometrice directe nu sînt realizabile, deoarece nu se cunosc coeficienţii de activitate. Aparatura pentru titrarea potenţiometrică este simplă şi în general, este cea folosită la potenţiometria directă.

<u>Curbe de titrare; metode de stabilirea punctului de echivalenţă</u>

Curba de titrare potenţiometrică este graficul funcţiei $E = f(V)$, adică potenţialul electrodului indicator, E (sau a FEM a pilei electrodului, sau a pH-ului) în funcţie de volumul V, de titrat adăugat.

Potenţialul electrodului indicator, variind liniar cu logaritmul concentraţiei, curbele de titrare potenţiometrică

sînt curbe logaritmice, cu punct de inflexiune, de pantă maximă, cu un salt mai mult sau mai puțin brusc în vecinătatea acestui punct de inflexiune (fig.3.79).

Dacă reacția de titrare este simetrică (în ecuația 3.133, a = b) și electrodul indicator este reversibil, curba de titrare obținută va fi simetrică, iar valoarea maximă a raportului $\Delta E/\Delta V$ va coincide cu punctul de echivalență.

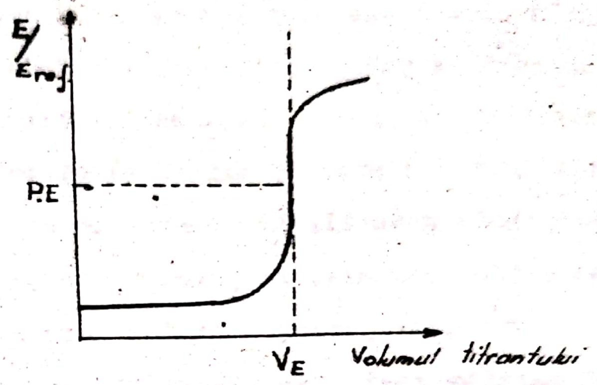


Fig.3.79. Forma curbei de titrare potențiometrică.

Dacă reacția de titrare nu este simetrică, valoarea maximă a raportului nu coincide cu punctul de echivalență. Diferența, în general, este mică și în practică adeseori se neglijează.

<u>Determinarea punctului de echivalență</u>

Punctul de echivalență, în titrarea potențiometrică se stabilește grafic, prin una din următoarele metode:

1. <u>Metoda clasică</u> a reprezentării potențialului (sau a FEM a pilei, sau a pH-ului), în funcție de volumul de reactiv (fig. 3.80,a).

2. <u>Metode diferențiale</u>

a) reprezentarea derivatei I-a a potențialului, în funcție de volumul de reactiv V, $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$ (fig.3.80,b). In acest caz punctul de echivalență este pus în evidență printr-un maxim al curbei de titrare.

b) reprezentarea derivatei a II-a a potențialului în funcție de volumul de reactiv, $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = f\ (V)$ (fig.3.80,c).

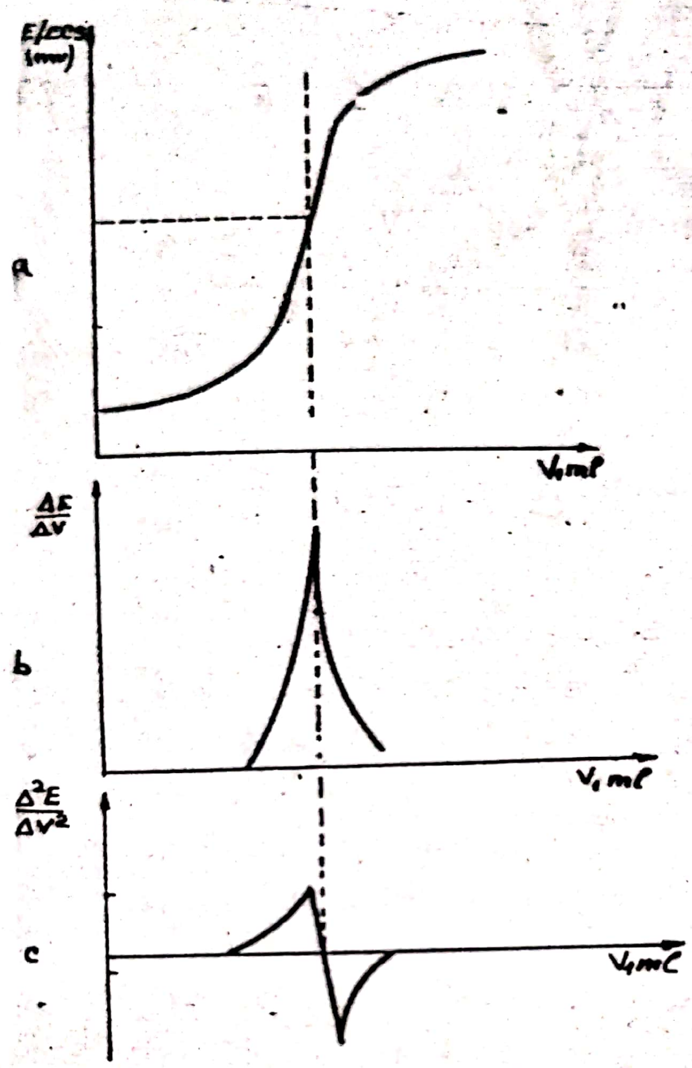


Fig.3.80. Determinarea punctului de echivalență în titrarea potențiometrică: a- metoda clasică, b și c - metode diferențiale.

Punctul de echivalență se află, prin această metodă, la întretăierea dreptei ce unește cele două ramuri extreme ale curbei cu axa absciselor (pentru care $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$).

Acest volum de echivalență poate fi și calculat cu ajutorul relației simple, care rezultă din geometria figurii (3.81):

$$V_e = V_1 + (V_d - V_1)\frac{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}\right)_I}{\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}\right)_I + \left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}\right)_{II}} \qquad (3.134)$$

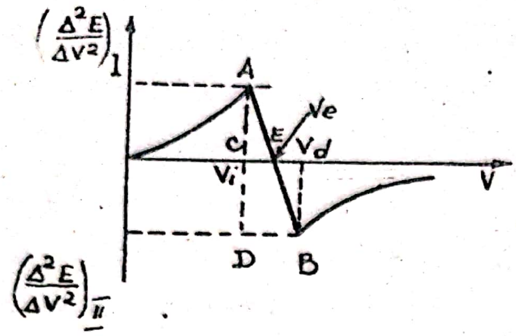


Fig.3.81. Calcularea punctului de echivalență.

în care:

V_e - volumul de reactiv corespunzător punctului de echivalență;

V_i - volumul de titrant înainte de punctul de echivalență;

V_d - volumul de titrant după punctul de echivalență.

In fig.3.81 se observă că se formează două triunghiuri asemenea $\triangle$ ACE $\sim$ $\triangle$ A D B , care au cele trei unghiuri egale și laturile opuse proporționale. Deci $\frac{AC}{AD} = \frac{CE}{DB}$.

Inlocuindu-le cu valorile corespunzătoare, se obține relația 3.134.

In tabelul 3.15 se poate vedea variația lui E, $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$, în funcție de V.

Tabelul 3.15

Stabilirea punctului de echivalență

V,ml	Emv	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$,mv/0,1 ml	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
10,90	294		
		6	
11,00	300		+4
		10	
11,10	310		+20
		30	
11,20	340		+60
		90	
11,30	430		-20
		70	
11,40	500		-10
		60	
11,50	560		

Schimbarea de semn a derivatei a II-a arată că punctul de echivalență este situat între 11,20 și 11,30 ml. Stabilirea

exactă a volumului echivalent se face cu ajutorul relației (3.134):

$$V_e = 11,20 + 0,1 \frac{60}{60 + 20} = 11,275 \text{ ml}$$

Metoda derivatei a II-a este greu de aplicat atunci cînd curba de titrare se construiește din date stabilite manual, însă este comodă atunci cînd dispunem de un titrator cu circuit electronic de amplificare diferențiator, cum este titratorul Seargent Malmstadt.

Trebuie de menționat că indiferent de metoda pe care o alegem pentru stabilirea punctului de echivalență, acesta nu coincide exact cu punctul de echivalență stoechiometric, decît atunci cînd curba de titrare este perfect simetrică. Or, o asemenea reprezentare simetrică se obține numai cînd reacția care se petrece la electrodul indicator este reversibilă și cînd reacția de titrare este ea însăși simetrică.

3.3.7.2. <u>Aplicații ale titrării potențiometrice</u>

Titrarea potențiometrică se aplică la toate tipurile de reacții chimice - de neutralizare, de oxido-reducere, de precipitare și de complexare.

a. <u>Titrarea potențiometrică de neutralizare.</u> Titrarea potențiometrică permite stabilirea punctului de echivalență la:

- titrarea unui acid tare cu bază tare;
- titrarea unui acid slab cu bază tare;
- titrarea unui acid tare cu bază slabă;
- titrarea unui acid slab cu bază slabă.

Drept electrozi indicatori se folosesc electrozii indicatori ai ionilor de hidrogen. Foarte mult se folosește electrodul de sticlă. Ca electrod de referință se folosește, de obicei, electrodul de calomel saturat. Funcția urmărită poate fi FEM a pilei formate sau valoarea pH-ului, după tipul aparatului disponi-

nibil. Saltul de potenţial la punctul de echivalenţă depinde de constanta de disociere a acidului (bazei) şi de concentraţia iniţială a acestuia (bazei). Cu cît constanta de disociere este mai mare cu atît şi saltul de potenţial este mai mare (fig.3.82). De asemenea, cu cît concentraţia iniţială a soluţiei de titrat este mai mare, cu atît şi saltul este mai mare. (fig.3.83).

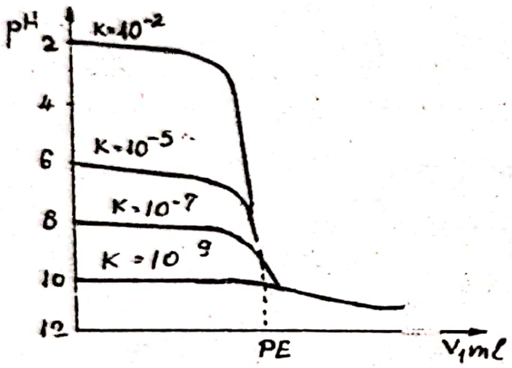


Fig.3.82. Curbele de titrare pentru acizi de tărie diferită, titraţi cu o bază tare.

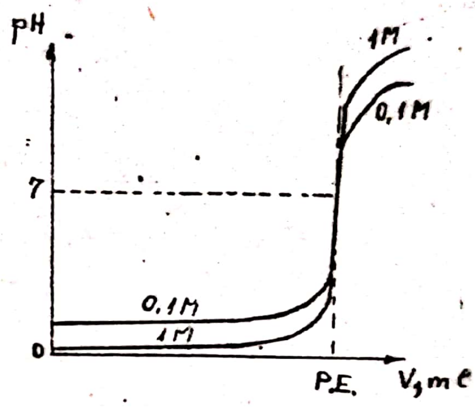


Fig.3.83. Curbele de titrare a două soluţii de HCl de concentraţie diferită (cu NaOH).

Dacă se titrează un acid tare cu o bază tare sau invers (ambii avînd constante de disociere mari), saltul de potenţial la punctul de echivalenţă este atît de mare, încît, chiar, dacă se lucrează cu soluţii relativ diluate, sfîrşitul titrării poate fi determinat cu suficientă exactitate. Dacă se titrează un acid slab cu o bază tare, sau invers, sfîrşitul titrării poate fi apreciat destul de bine, numai dacă soluţia de analizat nu este prea diluată. Pentru ca p.e. să fie decelat corect pe curbă, trebuie să fie îndeplinită următoarea condiţie:

$C\,K > 10^{-8}$, C - fiind concentraţia iniţială a acidului (sau bazei), cu constanta de disociere K. Astfel pentru un acid (sau bază) cu $K < 10^{-7}$ nu se foloseşte titrarea

potențiometrică;

- pentru un acid cu K pînă $5 \cdot 10^{-7}$ . . . C = 1 N
- pentru un acid cu K " 10^{-6} . . . C = 0,1 N
- pentru un acid cu K 10^{-5} . . . C = 0,001

In cazul în care acidul sau baza de titrat sînt foarte slabe se recurge la schimbarea solventului, adică se caută un solvent protogenic. Astfel, fenolul poate fi titrat cu metilat de sodiu în mediu de piridină, iar anilina poate fi titrată cu acid percloric în mediu de acid acetic.

Același efect se poate obține, adăugînd cantități mari de săruri neutre ca: NaI 8M; NaCl 6M; LiCl 8M; $CaCl_2$ 4,5M. Astfel, de exemplu, anilina dă un salt mare de potențial cînd este titrată cu HCl 0,5 M, într-un mediu de 7,5 M NaI. La titrarea unui amestec de acizi, de tărie diferită (acid slab în prezența unui acid tare), este necesar să se îndeplinească următoarea condiție, pentru a avea două pante de inflexiune pe curba de titrare:

$$\frac{C_1K_1}{C_2K_2} > 10^6$$

, în care C_1, C_2 și K_1, K_2 sînt concentrațiile, respectiv constantele de disociere, ale celor doi acizi. Dacă însă diferența dintre valorile pKa ale celor doi acizi este mai mică decît 6, neutralizarea acidului slab începe înainte de a fi terminată neutralizarea acidului tare, care are loc în primul rînd, deci cei doi acizi interferă. Aceeași condiție se pune și în cazul titrării unui acid bibazic, cu specificarea că $C_1 = C_2$.

<u>Titrarea acido-bazică în solvenți neapoși</u>. Titrările potențiometrice în solvenți neapoși ridică unele probleme, privind indicațiile electrozilor indicatori și a celor de referință, precum și relativ la semnificația noțiunii de acid sau bază în solventul respectiv.

Variaţia F.E.M. în cursul titrării nu corespunde variaţiei teoretice obţinute pentru soluţiile apoase, pleciînd de la ecuaţia lui Nernst. Scara pH-ului este fără semnificaţie în aceste titrări, citirile, făcîndu-se în mV.

Cel mai utilizat electrod, este electrodul de sticlă, combinat cu un electrod de referinţă modificat, lichidul de umplere fiind, de exemplu, metanol saturat cu KCl sau LiCl.

Titrantul acid preferat în mulţi solvenţi este acidul percloric dizolvat în solventul respectiv, iar titrantul bazic în acid acetic glacial este, fie acetatul de sodiu, fie acetatul de guanidină.

Ca solvent bazic, în titrările în alcooli, se utilizează o soluţie de KOH în alcoolul respectiv, sau hidroxidul de tetrabutilamoniu în alcool izopropilic.

Pentru diferenţierea treptelor acizilor slabi sau tari, se folosesc, ca solvenţi, mai ales, acetona şi metil-izobutil-cetona.

<u>Titrarea de oxido-reducere</u>. Titrarea de oxido-reducere prin metoda potenţiometrică este una dintre cele mai indicate metode pentru stabilirea punctului de echivalenţă. Drept electrod indicator se foloseşte un electrod de tip redox, construit dintr-un metal inert, de exemplu, Au sau Pt. Un astfel de electrod capătă un potenţial care este proporţional cu logaritmul raportului dintre activitatea formei oxidate şi a celei reduse, a substanţei de titrat sau a reactivului cu care se titrează, conform relaţiei lui Peters:

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Reacţiile redox pot fi scrise schematic în forma:

$$m\,Ox_1 + n\,Red_2 \rightleftharpoons nOx_2 + m\,Red_1 \qquad (6.135)$$

unde, prin Red_2 s-a notat titrantul (reducător), iar prin Ox_1 - substanţa de titrat (oxidant), iar prin Ox_2 şi Red_1 - produşii de reacţie respectivi. Constanta de echilibru a acestei reacţii este:

$$K = \frac{a^m_{Red_1} \; a^n_{ox_2}}{a^n_{Red_2} \; a^m_{ox_1}} \qquad (3.136)$$

Pentru ca reacţia de titrare să decurgă cantitativ, trebuie ca constanta de echilibru $K \gg 1$.

O reacţie redox este de fapt o însumare a două reacţii parţiale. Astfel reacţia (3.135) poate fi considerată ca fiind formată din reacţiile parţiale:

$$mO_{x1} + n_e \rightleftharpoons m\,Red_1 \qquad I$$

$$nO_{x2} + n_e \rightleftharpoons n\,Red_2 \qquad II$$

Pentru prima reacţie, potenţialul electrodului redox este:

$$E_I = E^o_I + \frac{2,303}{nF} RT \, n \log \frac{a_{ox_1}}{a_{Red_1}} \qquad (3.137)$$

iar pentru a doua:

$$E_{II} = E^o_{II} + \frac{2,303}{nF} RT \, n \log \frac{a_{ox_2}}{a_{Red_2}} \qquad (3.138)$$

Să considerăm cazul general al titrării unui oxidant Ox_1 cu un reducător Red_2, conform reacţiei (3.135). In acest caz, înainte de punctul de echivalenţă, variaţia potenţialului va avea loc după ecuaţia (3.137), deoarece în soluţie se află numai sistemul Ox_1 - Red_1. Din a doua substanţă, în soluţie se găseşte numai Ox_2, forma Red_2, fiind în biuretă.

Pe măsură ce se titrează Ox_1, scade şi corespunzător Red_1 creşte şi deci şi potenţialul scade pînă la punctul de echivalenţă. După punctul de echivalenţă, variaţia potenţialului va

avea loc după ecuaţia (3.138), deoarece în soluţie se află numai sistemul Ox_2 - Red_2.

La punctul de echivalenţă potenţialul sistemului este determinat de ambele sisteme redox care sînt prezente şi deci:

$$m\, a_{ox1} = n\, a_{Red_2}$$

$$m\, a_{Red_1} = n\, a_{ox_2}$$

şi deci
$$\frac{a_{ox_1}}{a_{red_1}} = \frac{a_{Red_2}}{a_{ox_2}} \qquad (3.139)$$

De aceea, potenţialele de electrod, în raport cu fiecare dintre cele două sisteme redox, devin egale, pentru punctul de echivalenţă. Ţinînd seama de egalitatea (3.139) :

$$E_e = E_I^o + \frac{2,303}{nF} RT\, m \log \frac{a_{ox_1}}{a_{Red_1}} \qquad (3.140)$$

$$E_e = E_{II}^o + \frac{2,303}{nF} RT\, n \log \frac{a_{Red_1}}{a_{ox_1}} \qquad \text{sau}$$

$$E = E_{II}^o - \frac{2,303}{nF} RT\, n \log \frac{a_{ox_1}}{a_{Red_1}} \qquad (3.141)$$

Dacă relaţia (3.140) se înmulţeşte cu n, iar relaţia(3.141) cu m şi se adună, se obţine:

$$E_e\,(m + n) = nE_I^o + m\,E_{II}^o$$

$$E_e = \frac{n\,E_I^o - m\,E_{II}^o}{m + n} \qquad (3.142)$$

relaţie ce arată că potenţialul electrodului indicator, la punctul de echivalenţă, depinde de potenţialele normale redox ale celor două sisteme şi de coeficienţii stoechiometrici m şi n ai reacţiei redox. Saltul de potenţial la punctul de echivalenţă este cu atît mai mare cu cît valorile E_I^o şi E_{II}^o diferă mai

salt. In tabelul 3.16 sînt date valorile potențialelor standard redox, la 25°C, pentru cele mai uzuale sisteme oxido-reducătoare.

Tabelul 3.16

Valorile potențialelor standard redox la 25°C

Sistemul	Reacția	E_o, V
Cr^{3+}, Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,41
Ti^{4+}, Ti^{3+}	$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	+0,06
Sn^{4+}, Sn^{2+}	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}, Cu^{+}	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$	+0,16
$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3+} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,336
Fe^{3+}, Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,783
Tl^{3+}, Tl^{+}	$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^{+}$	+1,22
H^{+}, MnO_4^-, Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
Ce^{4+}, Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,61
Pb^{4+}, Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,75
Co^{3+}, Co^{2+}	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82

Astfel, dacă se titrează Fe^{3+} cu Sn^{2+}, la punctul de echivalență:

$$E_e = \frac{E^o_{Fe} + 2\,E^o_{Sn}}{2 + 1} = \frac{0,783 + 2.0,15}{3} = 0,361\ V.$$

se obține o variație bruscă în valoarea potențialului, de la cea precedentă punctului de echivalență (~ 0,665 V). Dacă pentru titrarea ionilor de Fe^{3+} se alege alt reactiv, de exemplu, clorura de titan, saltul de potențial, la punctul de echivalență, este mai mare, întrucît cele două potențiale standard redox sînt și mai depărtate între ele. In acest caz, potențialul la punctul de echivalență este:

$$E_e = \frac{0,783 + 0,06}{2} = \frac{0,843}{2} = 0,421\ V$$

mult. In tabelul 3.16 sînt date valorile potențialelor standard redox, la 25°C, pentru cele mai uzuale sisteme oxido-reducătoare.

Tabelul 3.16

Valorile potențialelor standard redox la 25°C

Sistemul	Reacția	E_{o}, V
Cr^{3+}, Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,41
Ti^{4+}, Ti^{3+}	$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	+0,06
Sn^{4+}, Sn^{2+}	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}, Cu^{+}	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$	+0,16
$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3+} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,336
Fe^{3+}, Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,783
Tl^{3+}, Tl^{+}	$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^{+}$	+1,22
H^{+}, MnO_4^{-}, Mn^{2+}	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
Ce^{4+}, Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,61
Pb^{4+}, Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,75
Co^{3+}, Co^{2+}	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82

Astfel, dacă se titrează Fe^{3+} cu Sn^{2+}, la punctul de echivalență:

$$E_e = \frac{E^{o}_{Fe} + 2\,E^{o}_{Sn}}{2 + 1} = \frac{0,783 + 2.0,15}{3} = 0,361\ V.$$

se obține o variație bruscă în valoarea potențialului, de la cea precedentă punctului de echivalență ($\sim$ 0,665 V). Dacă pentru titrarea ionilor de Fe^{3+} se alege alt reactiv, de exemplu, clorura de titan, saltul de potențial, la punctul de echivalență, este mai mare, întrucît cele două potențiale standard redox sînt și mai depărtate între ele. In acest caz, potențialul la punctul de echivalență este:

$$E_e = \frac{0,783 + 0,06}{2} = \frac{0,843}{2} = 0,421\ V$$

De obicei, se alege titrantul cu potenţialul redox cel mai diferit de potenţialul redox al reacţiei la care participă substanţa de analizat. La alegerea acestor potenţiale trebuie avut în vedere că, în foarte multe cazuri, potenţialele redox ale reacţiilor parţiale diferă de cele standard, depinzînd de mediul în care se face titrarea (pH, temperatura, acţiunea catalizatorilor). Aceste potenţiale, denumite potenţiale redox reale, trebuie determinate, pentru fiecare caz în parte.

In tabelul 3.17 sînt redate potenţialele reale redox pentru cîteva sisteme.

Tabelul 3.17

Valorile potenţialelor standard şi ale potenţialelor redox reale pentru cîteva reacţii redox la 25°C

Sistemul	Reacţia	Potenţialul standard (V)	Mediul	Potenţialul real (V)
Ti^{4+}/Ti^{3+}	$Ti^{4+} + e \; Ti^{3+}$	0,06	H_2SO_4 1N	0,100
			$H_2SO_4(NH_4)_2SO_4$	0,286
			$H_2SO_4 + NH_4F$	0,362
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \; Fe^{2+}$	0,783	H_2SO_4	0,714
			$H_2SO_4 + H_2C_2O_4$	0,462
Mo^{6+}/Mo^{5+}	$Mo^{6+} + e \; Mo^{5+}$	0,530	H_2SO_4	0,565
			H_3PO_4	0,500
			$H_2C_2O_4$	0,477
			$H_2C_4H_4O_6$	0,406

Valoarea pH-ului are o importanţă, privind viteza şi caracterul cantitativ al reacţiilor redox, mai ales pentru cele la care participă şi ionii de hidrogen. Astfel, în reacţia:

$$MnO_4^- + 5\,e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

potențialul care se stabilește în orice moment al titrării, pînă la punctul de echivalență, depinde și de activitatea ionilor de hidrogen din soluție:

$$E = E_{oMn} + \frac{2,303\ RT}{5\ F}\log\frac{a_{MnO_4^-}\,a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}} = E_{oMn} + \frac{2,303\ RT}{5\ F}\log\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} +$$

$$+ \frac{2,303}{5\ F}\log a^8_{H^+} \qquad (3.143)$$

Dacă concentrația inițială a ionilor de hidrogen este suficient de mare, astfel încît să nu varieze sensibil în timpul titrării ultimul termen al expresiei (3.143), poate fi considerat constant și deci variația potențialului va depinde exclusiv de raportul $\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}$.

In multe cazuri este necesar să se încălzească soluția pentru ca viteza reacției redox să crească, ca de exemplu în reacția:

$$5\ VO^{2+} + MnO_4^- + H_2O = 5\ VO_2^+ + Mn^{2+} + 2\ H^+$$

Viteza reacției poate fi mult mărită prin adaosul unor mici cantități de ioni Mn^{2+}, Ce^{2+} etc., care acționează drept catalizatori.

O importanță deosebită o are și alegerea electrodului indicator. In cele mai multe cazuri se folosește electrodul de platină. Totuși, în unele cazuri, acesta nu este indicat, ca de ex. în reacția $TiO^{3+} + Cr^{2+} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Ti^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$, cînd dă indicații eronate. In acest caz e bun electrodul cu mercur, care nu permite reacția directă $2\ Cr^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + H_2$.

Ca electrod de referință poate fi utilizat, un electrod cu potențial fix (de obicei cel de calomel saturat), fie un electrod indicator. Astfel, în măsurători la curent zero s-au uti-

lizat numeroase cuplari de electrozi ca: Pt - Pd; Pt - Rh;-W etc. De obicei, în acest caz, substanța de analizat aparține unui sistem rapid, iar celălalt sistem este suficient de lent ca potențialul său să nu varieze prea mult.

O aplicație importantă a potențialelor redox constă în determinarea constantelor de echilibru ale reacțiilor redox. La rîndul lor, acestea servesc pentru a aprecia cît de completă este reacția pe care dorim s-o folosim. Astfel, dacă în reacția de titrare a Fe^{3+} cu Sn^{2+}:

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

a cărei constantă de echilibru este:

$$K_e = \frac{a^2_{Fe^{2+}} \cdot a_{Sn^{4+}}}{a^2_{Fe^{3+}}\, a_{Sn^{2+}}}$$

ne referim mai întîi la reacțiile parțiale:

$$2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$$

potențialele de electrod corespunzătoare în raport cu aceste două sisteme redox vor fi:

$$E_{Fe} = E^o_{Fe} + \frac{2,303\,RT}{2\,F}\log\frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}}$$

$$E_{Sn} = E^o_{Sn} + \frac{2,303}{2\,F}\log\frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

La echilibru, cele două sisteme devin egale, deci:

$$E_{Fe} = E_{Sn}$$

sau $$E^o_{Fe} + \frac{2,303\,RT}{2\,F}\log\frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}} = E^o_{Sn} + \frac{2,303\,RT}{2\,F}\log\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

Dacă se efectuează diferenţa dintre cele două expresii:

$$E^o_{Fe} + \frac{2,303\ RT}{2\ F} \log \frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}} - E^o_{Sn} - \frac{2,303\ RT}{2\ F} \log \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} = 0$$

$$\text{sau } E_oFe - E_oSn = \frac{2,303\ RT}{2\ F} \log \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} - \frac{2,303\ RT}{2\ F} \log \frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}}$$

Se obţine:

$$E_o\ Fe - E_o\ Sn = \frac{2,303\ RT}{2\ F} \log \frac{a_{Sn^{4+}}\ a^2_{Fe^{2+}}}{a^{2+}_{Sn}\ a^2_{Fe^{3+}}}$$

Dar logaritmul raportului din membrul al doilea al egalităţii este tocmai constanta de echilibru al procesului de oxido-reducere, care are loc în timpul acestei reacţii:

Deci:

$$E^o_{Fe} - E^o_{Sn} = \frac{2,303\ RT}{2\ F} \log K_e$$

de unde

$$\log K_e = \frac{E^o_{Fe} - E^o_{Sn}}{2,303 \cdot RT/2F} \qquad (3.144)$$

în care, introducînd datele numerice, se obţine:

$$\log K_e = \frac{0,783 - 0,15}{0,029}\ ;\ K_e = 10^{21}$$

Această valoare mare a constantei de echilibru arată că reducerea Fe^{3+} prin Sn^{2+} este completă.

Titrarea de precipitare. Ionii care prin titrare cu un reactiv adecvat pot forma combinaţii insolubile, pot fi dozaţi prin titrare potenţiometrică.

Astfel, dacă se consideră cazul general al unei reacţii de precipitare:

$$m\ B^{z+} + n\ A^{j-} \rightleftharpoons B_m\ A_n$$

procesul titrării poate fi urmărit prin trasarea graficului E-V, folosind un electrod indicator, fie al ionului B^{z+}, fie

al ionului A^{j} şi un electrod de referinţă (de obicei de calomel), sau doi electrezi indicatori. In cazul folosirii unui electrod indicator al ionului B^{Z+}, atunci, înainte de punctul de echivalenţă potenţialul este:

$$E_{B/B^{Z+}} = E^{0}_{B/B^{Z+}} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{B^{Z+}} \qquad (3.145)$$

La punctul de echivalenţă, ionul B^{Z+} este în forma precipitatului $B_m A_n$, din care numai o mică parte se solubilizează. Activitatea ionului B^{Z+} în soluţie este dependentă de produsul de solubilitate al precipitatului $B_m A_n$, astfel că:

$$a_{B^{Z+}} = \sqrt[m+n]{\left(\frac{m}{n}\right)^{n} P_{B_m A_n}} \qquad (3.146)$$

Potenţialul electrodului indicator la punctul de echivalenţă este:

$$E_{B/B^{Z+}} = E^{0}_{B/B^{Z+}} + \frac{RT}{ZF} \ln \sqrt[m+n]{\left(\frac{m}{n}\right)^{n} P_{B_m A_n}}$$

Rezultă că la punctul de echivalenţă saltul de potenţial este funcţie de produsul de solubilitate al precipitatului. Cu cît produsul de solubilitate este mai mic cu atît saltul este mai mare şi deci determinarea punctului de echivalenţă este mai exactă. De aceea, ionul de dozat se precipită sub forma cu produsul de solubilitate cît mai mic, sau dacă nu este posibil, atunci se insolubilizează precipitatul prin adaos de alcool etilic, acetonă, dioxan etc.

Saltul de potenţial depinde şi de concentraţia iniţială a ionului considerat; cu cît concentraţia este mai mică şi deci mai apropiată de valoarea lui P, cu atît saltul de potenţial, la punctul de echivalenţă, este mai puţin pronunţat.

Dintre ionii cei mai frecvenţi determinaţi prin această metodă sînt: halogenii, cian, tiocian, sulfat, sulfură,

ferocianură, oxalat, diverşi acizi organici şi toţi cationii capabili să precipite, cu aceşti anioni. In ceea ce priveşte electrodul indicator, acesta se alege, fie în raport cu cationul, fie în raport cu anionul precipitatului care se formează. Astfel, la titrarea Ag^{+} cu un halogen (X), electrodul indicator poate fi un electrod metalic de argint, dacă se alege în raport cu cationul, sau un electrod realizat cu halogenul respectiv. Astfel, dacă $X^{-} = I^{-}$, se poate folosi un electrod de iod. In mod practic, acesta se realizează, adăugînd puţin iod care saturează soluţia, realizînd astfel un sistem redox - iod-iodură, care necesită un electrod de platină lucioasă la suprafaţa căruia se stabileşte echilibrul:

$$1/2\ I_2 + e = I^{-}$$

ce conduce la potenţialul

$$E = E_o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{I^-}}{a_{I_2}^{1/2}}$$

Cum concentraţia în I_2 se păstrează practic constantă, potenţialul rămîne funcţie numai de activitatea ionilor de iodură.

In acelaşi mod, dacă titrarea s-ar efectua cu un alt reactiv, de exemplu cu ferocianură de potasiu, ar avea loc reacţia:

$$4\,Ag^{+} + [(Fe^{-}(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Ag_4[Fe\ (CN)_6]$$

şi prin adăugarea unei cantităţi mici de fericianură s-ar realiza în soluţia de titrat un sistem redox, care ar stabili la suprafaţa unui electrod de platină, potenţialul corespunzător:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{|Fe(CN)_6]^{3-}}}{a_{|Fe(CN)_6]^{4-}}}$$

De asemenea, în cazul titrărilor de precipitare, se foloseşte, cu succes, electrodul de specia III-a. Astfel, pentru titrarea Ca^{2+} se foloseşte electrodul: Ag/oxalat de argint, oxalat de calciu, Ca^{2+}.

In cazuri speciale, în care prin titrare cu un hidroxid solubil apare un hidroxid insolubil, ca electrod indicator se poate folosi un electrod reversibil față de ionii de hidrogen.

Titrarea potențiometrică de precipitare se poate aplica și la analiza unui amestec de ioni, care pot precipita cu același reactiv, dacă produsele lor de solubilitate sînt destul de diferite. Un exemplu tipic îl constituie titrarea unui amestec de halogenuri (iodură + bromură + clorură) cu ionul Ag^+ (fig. 3.84). Intr-un astfel de amestec primul ion care precipită este I^- ($P_{AgI} = 8,5 \cdot 10^{-17}$), al doilea Br^- ($P_{AgBr} = 3,3 \cdot 10^{-13}$) și cel de al treilea Cl^-($P_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$).

In timp ce un amestec de I^- și Cl^- poate fi analizat cantitativ foarte bine, dat fiind diferența mare între produsele lor de solubilitate, un amestec de I^- și Br^- și mai ales de Br^- și Cl^-, se analizează cu o precizie mai mică, întrucît din cauza diferenței mici între produsele lor de solubilitate, începe să precipite Br^-, respectiv, Cl^- înainte de a se termina precipitarea I^-, respectiv, a Br. In general, în cazul titrării unui amestec de ioni, pe curba de titrare apare cîte un salt de potențial corespunzător fiecărui ion prezent în soluție. O sursă de erori care intervine frecvent în orice titrare de precipitare se datorește fenomenului de adsorbție. Adsorbția depinde de natura ionului adsorbit, crește o dată cu concentrația lui și cu scăderea temperaturii; ea este cu atît mai mică cu cît precipitatul este mai insolubil.

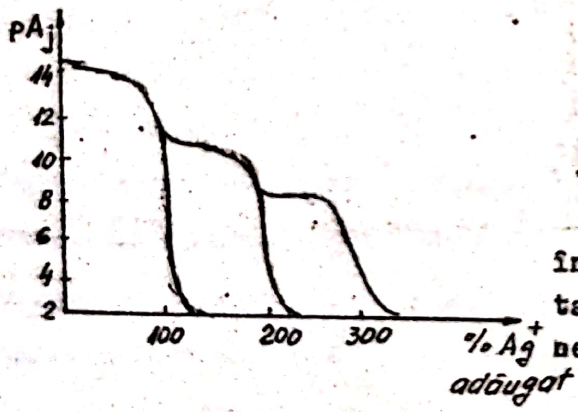


Fig.3.84. Curba de titrare potențiometrică a unui amestec de Cl^- + Br^- + I^- (0,01 M).

Pe curba de titrare, fenomenul de adsorbţie se reflectă printr-o aplatisare a saltului de potenţial.

In general, se constată că ionii care intră în compoenţa precipitatului sînt adsorbiţi de precipitat mai puternic decît alţi ioni străini, iar dintre ionii comuni ai precipitatului, mai preferaţi sînt anionii.

In cazul halogenurilor de argint, se constată că adsorbţia este mult redusă dacă în soluţie se adaugă Ba $(NO_3)_2$, pînă la concentraţia de 50 g/l sau HNO_3 0,1 M.

<u>Reacţii de complexare</u>. Folosirea reacţiilor de complexare în titrarea potenţiometrică se bazează pe acelaşi principiu ca şi reacţiile de precipitare şi anume, înglobarea ionului de dozat sub forma unei combinaţii practic nedisociate. Astfel, în cazul general, ionul B^{2+} poate fi dozat printr-o titrare cu un titrant A^{j-}, dacă împreună cu acesta formează un complex puţin disociat, $B_m A_n$, în urma reacţiei:

$$mB^{2+} + nA^{j-} \rightleftharpoons B_m A_n$$

Modul în care funcţionează electrodul indicator şi relaţiile ce descriu variaţia potenţialului de electrod în timpul titrării sînt similare cu cele date în cazul reacţiilor de precipitare. In acest caz intervine constanta de stabilitate a complexului şi nu produsul de solubilitate. Se vor folosi aceiaşi electrozi indicatori.

Saltul de potenţial la punctul de echivalenţă este funcţie, în afară de concentraţia iniţială, de constanta de disociere a complexului format. Pentru o concentraţie dată, saltul de potenţial este cu atît mai mare, cu cît constanta de disociere a complexului format este mai mică.

3.3.7.3. Metode de titrare potențiometrică rapide și simplificate

Pe lingă aranjamentul clasic (montajul compensației) titrările potențiometrice se pot efectua printr-o serie de tehnici noi, denumite:

1. Titrarea pînă la punctul de echivalență.
2. Titrarea diferențială.
3. Titrarea cu electrozi bimetalici.
4. Titrarea automată.

1. In cazul titrării pînă la punctul de echivalență, titrarea se oprește în momentul atingerii potențialului de echivalență, iar volumul de titrant corespunzător se citește direct de pe biuretă. Metoda este foarte rapidă, deoarece nu necesită construirea de grafice sau efectuarea de calcule. Practic, se poate realiza pe două căi.

a) Cînd valoarea numerică a potențialului de echivalență este cunoscută, se aplică așa-zisa metodă cu anticiparea punctului de echivalență. Potențialul se fixează la valoarea potențialului corespunzător punctului de echivalență al titrării date și se titrează pînă cînd instrumentul de zero nu deviază. Acest principiu al anticipării punctului de echivalență este utilizat la construirea aparatelor pentru titrarea automată.

b) Dacă valoarea numerică a potențialului de echivalență nu se cunoaște, pentru indicarea sfirșitului titrării se folosește metoda electrodului de viraj, elaborată de Pinkhof și Treadwell. Electrodul de viraj este un electrod cu potențialul identic cu al electrodului indicator la punctul de echivalență. Prin combinarea electrodului indicator cu cel de viraj, diferența de potențial va prezenta o valoare mare la începutul titrării, în timpul titrării va scădea, iar la punctul de echivalență devine egală cu zero.

Această metodă se realizează după schema din fig.3.85.

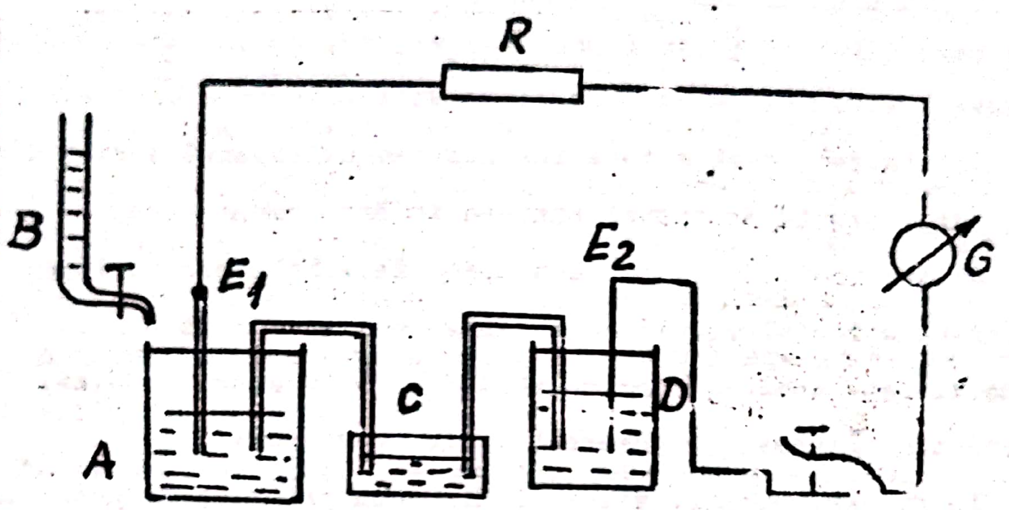


Fig.3.85. Metoda titrării potențiometrice Pinkhof-Treadwell:
A - vasul cu soluția de titrat;
B - biureta cu reactiv;
C - vas cu soluție de KCl sat;
D - vasul cu soluție corespunzătoare punctului de echivalență;
E_1 - electrodul indicator; E_2 - electrodul de viraj;
G - galvanometru ; - R - rezistență; I - întrerupător.

și constă în următoarele: doi electrozi identici sînt așezați în două pahare: unul conține soluția de cercetat, iar celălalt o soluție a cărei compoziție este identică cu compoziția soluției de cercetat la punctul de echivalență.

După Treadwell, electrodul de viraj se prepară cu ajutorul soluției de titrat, căreia i s-a adăugat reactiv pînă la punctul de echivalență. Această metodă se folosește, în special, la titrările redox. In cazul formării precipitatelor, electrodul metalic se introduce în suspensia apoasă a precipitatului inso-

lubil. In cazul reacţiilor de neutralizare, se dizolvă sarea care se formează în reacţie la concentraţia corespunzătoare punctului de echivalenţă.

2) Metoda titrării diferenţiale constă în urmărirea directă a raportului $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, în funcţie de volumul de reactiv adăugat în cursul titrării. Metoda se poate aplica în două variante.

a) Astfel, după metoda lui Cox, se utilizează două probe egale din soluţia de titrat aşezate în două pahare, care conţin cîte un electrod indicator de acelaşi fel. Paharele se leagă printr-un sifon electrolitic şi într-unul se adaugă 0,1 sau 0,2 ml de titrat. Apoi se efectuează titrarea în ambele pahare, folosind două biurete şi adaosuri egale de titrant.

In fiecare moment, titrarea dintr-un pahar va fi puţin întîrziată faţă de celălalt şi între cei doi electrozi identici va apărea o diferenţă de potenţial, care va fi maximă în punctul de echivalenţă.

b) Titrarea se poate realiza şi cu un singur pahar şi o singură probă în care sînt introduşi doi electrozi identici, conform schemei din fig.3.86.

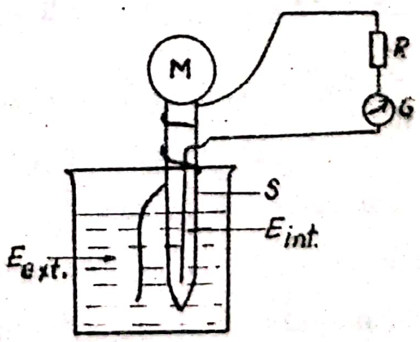


Fig.3.86.
Aparat pentru titrarea diferenţială:
E_{ext} - electrod exterior;
E_{int} - electrod interior;
S - tub de sticlă;
M - pară de cauciuc;
R - rezistenţă;
G - galvanometru.

In montajul reprezentat în fig.3.86 titrarea porțiunii de soluție din tubul de sticlă (S) rămîne în urmă față de rest și ca atare, și potențialul electrodului din tub va rămîne în urmă față de celălalt electrod. După fiecare adăugare de titrant și citire a F.E.M., soluția din tub se omogenizează cu restul soluției (prin presarea parei de cauciuc M). In timpul titrării se adaugă același volum de titrant. La începutul titrării ΔE măsurat, pentru fiecare ΔV, are valori mici, de ordinul mV/cm^3, iar la punctul de echivalență $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ crește brusc la zeci și chiar sute de mV/cm^3. După punctul de echivalență se obține din nou o scădere a valorilor $\frac{\Delta E}{\Delta V}$.

Reprezentarea grafică a acestor date conduce la curbele derivatei de ordinul I. Această metodă nu este indicată pentru titrările soluțiilor la care echilibrul de electrod se stabilește lent. Avantajul metodei constă în simplitatea aparaturii în semnalul mare la punctul de echivalență, dar precizia ei nu este mai mare decît a celorlalte metode potențiometrice.

3. <u>Metoda titrării cu electrozi bimetalici</u>. Această metodă se realizează, folosind doi electrozi metalici, care recepționează în mod diferit potențialul (fig.3.87). De exemplu, în cazul cuplului Pt-W, electrodul de platină își schimbă potențialul mai repede, în funcție de concentrația soluției, pe cînd electrodul de W nu. Un astfel de cuplu, la începutul titrării va prezenta o diferență de potențial oarecare, iar la punctul de echivalență, un salt de potențial, pus în evidență de deviația maximă a acului galvanometrului. Inainte de

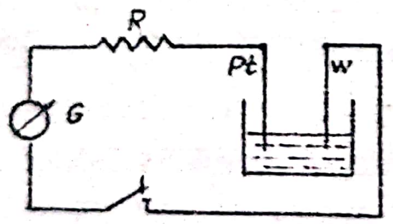


Fig.3.87. Schema titrării cu electrozi bimetalici.

titrare acul galvanometrului se fixează, cu ajutorul unei rezistențe, la mijlocul scării. Se pot folosi următoarele cupluri: Pd-W; Bi-Ag; Pt-Pd etc. Metoda se poate folosi la analiza în serie.

4. Titrarea automată. Automatizarea titrării potențiometrice se efectuează printr-un dispozitiv electromagnetic, care asigură introducerea reactivului și un înregistrator al semnalului furnizat de electrozi (fig.3.88).

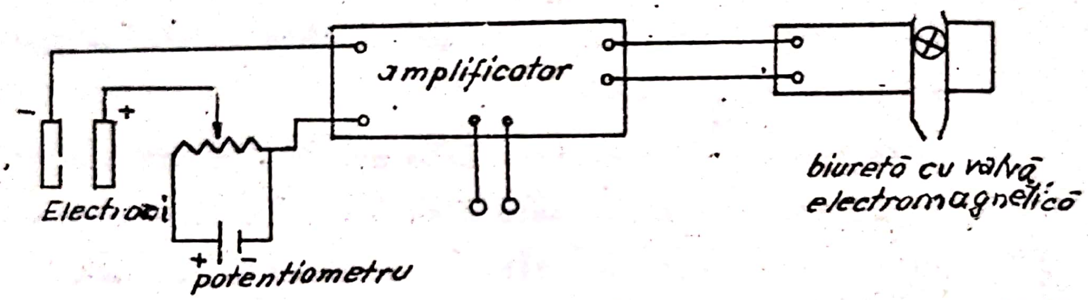


Fig.3.88. Instalația potențiometrică pentru titrare automată.

Această metodă utilizează numai electrozi care ating repede potențialul de echilibru și reacția este destul de rapidă.

Aparatura existentă pentru titrarea automată se poate clasifica în trei categorii:

1. Aparate care înregistrează automat curbele de titrare, punctul de echivalență, identificîndu-se cu punctul de inflexiune. Precizia este mică dacă reacția de titrare este lentă.

2. Aparate de titrare pînă la potențialul de echivalență, care opresc adaosul de titrant (cu robinet sau supapă electromagnetică la momentul cînd potențialul electrodului indicator a atins o valoare, în prealabil stabilită.

3. Instrumente care cu ajutorul unor circuite electronice

urmăresc derivata curbei de titrare şi opresc scurgerea titrantului în momentul cînd dE/dV sau d^2E/dV^2 variază brusc.

3.3.8. Potenţiometrie la curent constant

Potenţiometria la curent constant se aplică în două variante: potenţiometrie cu un singur electrod indicator polarizat şi unul de referinţă şi potenţiometrie cu doi electrozi polarizaţi (bipotenţiometrie).

In cazul potenţiometriei cu un singur electrod polarizat, acesta, sub acţiunea curentului (cîţiva microamperi, 2-10 μ) se poate polariza, fie catodic, fie anodic. In cazul potenţiometriei cu doi electrozi polarizaţi, unul va juca rolul de catod, iar celălalt, rolul de anod.

In cursul titrării se determină diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi, în funcţie de volumul de titrant adăugat.

Potenţiometria la curent constant se aplică în cazul reacţiilor de electrod care decurg lent, cum sînt reacţiile redox ireversibile ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) pentru a micşora durata titrării (pentru a grăbi reacţia de electrod).

Curbe de titrare. Curbele de titrare pot avea diferite forme, în funcţie de reversibilitatea sistemelor prezente, de electrozii folosiţi şi de mărimea curentului de electroliză. Astfel, în cazul titrării potenţiometrice la curent constant cu doi electrozi polarizaţi se pot obţine curbele redate în fig.3.89.

Interpretarea acestor curbe se bazează pe studiul curbelor i-E ale sistemelor participante. De exemplu, în cazul titrării red_2 cu ox_1, pe baza ecuaţiei: $red_2 + ox_1 = red_1 + ox_2$ ca în cazul titrării Fe^{2+} cu Ce^{4+} în H_2SO_4 3 M, în care ambele sisteme sînt reversibile, curbele i-E, corespunzătoare diferitelor etape ale titrării sînt redate în fig.3.90.

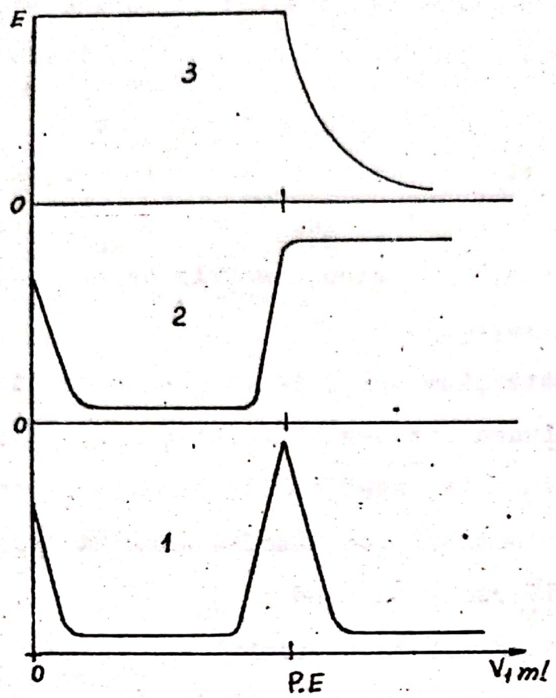


Fig.3.89. Curbele de titrare potenţiometrică la curent constant, cu doi electrozi polarizaţi:
1 - ambele sisteme sînt reversibile;
2 - titrantul formează un sistem ireversibil;
3 - numai titrantul este reversibil.

Curba A reprezintă stadiul premergător titrării ($f = 0$). Curentul i determină un proces anodic şi unul catodic. Procesul anodic constă în oxidarea lui red_2 (prezent iniţial) la ox_2, iar cel catodic, în reducerea oxigenului din soluţie, sau în soluţii libere de aer, în reducerea ionilor de H^+, respectiv a apei. In absenţa curentului, potenţialul anodului, respectiv a catodului, ar avea o valoare nedeterminată între a şi b. In prezenţa curentului aplicat, anodul devine mai pozitiv (a), iar catodul mai negativ (b) şi diferenţa de potenţial dintre electrozi ([illegible]) creşte.

După începerea titrării şi pînă în apropierea punctului de echivalenţă ($0 < f < 1$), datorită prezenţei sistemului

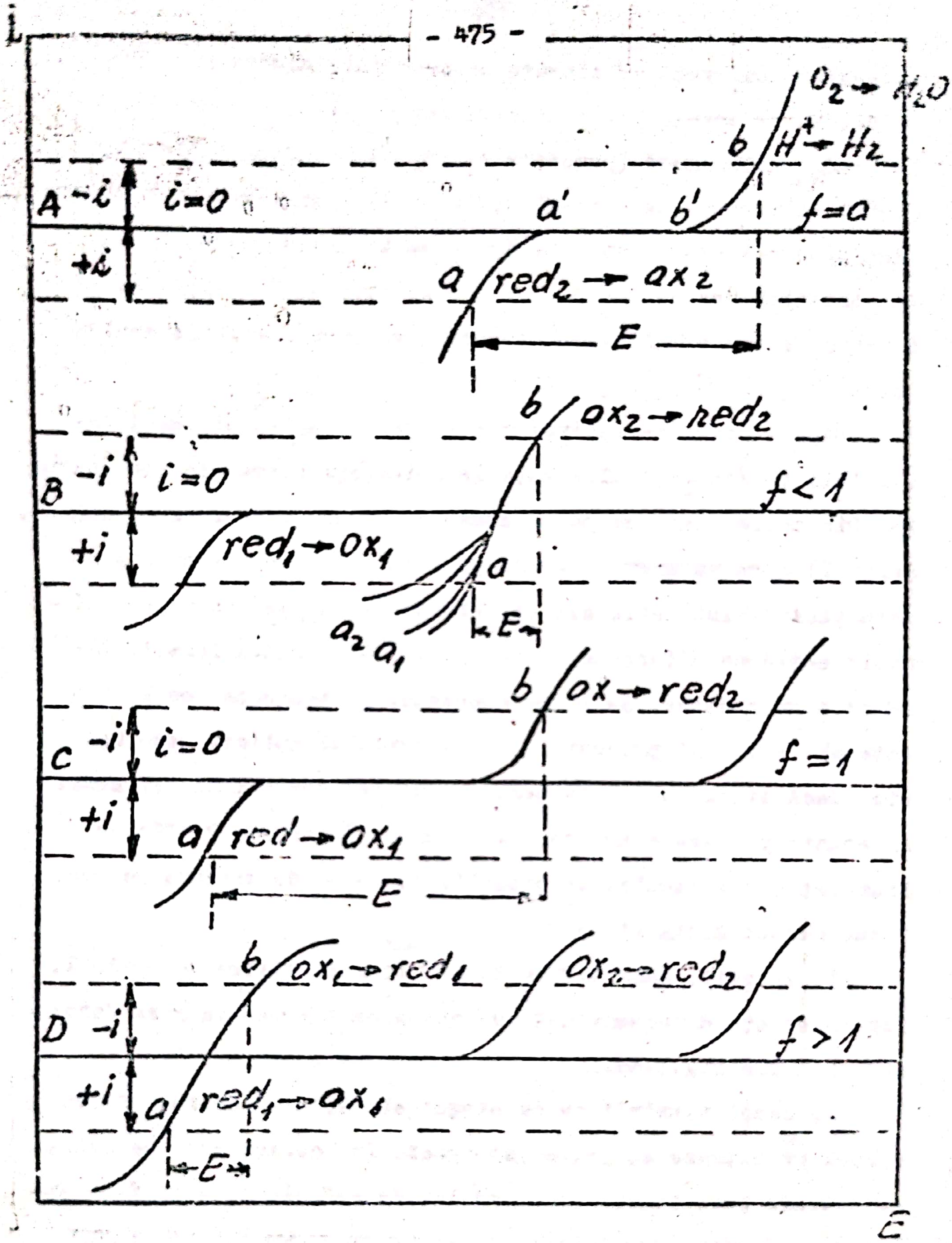


Fig.3.90. Curbele i-E schematice ale sistemelor participante la titrarea lui red_2 cu ox_1. Ambele sisteme sînt reversibile. Linia punctată reprezintă curentul i aplicat, iar f este gradul de avansare al titrării. Distanța ab pe axa potențialelor reprezintă diferența de potențial observat între cei doi electrozi indicatori.

reversibil ox_2/red_2, diferența de potențial dintre electrozi scade. Ea va crește numai în apropierea p.e.,cînd concentrația lui red_2 devine mică (punctele a_1, a_2, a_3 - curba B din fig. 3.90). La punctul de echivalență (f = 1), red_2, nu mai este prezent și procesele electrochimice care determină potențialul electrozilor vor fi $red_1 \longrightarrow O_{x_1}$, respectiv $ox_2 \longrightarrow red_2$ și diferența de potențial între electrozi va avea o valoare maximă (cuba C).

După punctul de echivalență (f > 1) apare sistemul reversibil ox_1/red_1 și diferența de potențial scade din nou (curba D). Din aceste date se poate construi curbă de titrare (fig.3.89, curba 1) care va avea un maxim pronunțat la p.e. Diferența de potențial maximă între cei doi electrozi în p.e. va fi aproximativ egală cu diferența între potențialele redox formele ale celor două sisteme. Se poate constata, de asemenea, că maximul este cu atît mai pronunțat cu cît curentul aplicat este mai mic. Dacă titrantul nu formează un sistem reversibil, ci numai substanța pe care o trităm (de exemplu, titrarea Fe(II) cu bicromat sau a iodului cu tiosulfat), curba de titrare va avea forma curbei 2 din fig.3.89.

In sfîrșit, dacă titrantul formează un sistem reversibil, iar substanța de determinat nu, curba de titrare va avea forma curbei 3 din fig.3.89.

In cazul titrării cu un singur electrod polarizat, forma curbei de titrare se poate interpreta în același mod. La astfel de titrare potențialul electrodului de referință va rămîne constant și în cursul titrării se va modifica numai potențialul electrodului indicator (fig.3.91).

In fig.3.92 sînt redate curbele de titrare obținute cu diferite procedee potențiometrice, la titrarea tiosulfatului cu iod, din care se poate aprecia care este procedeul cel mai

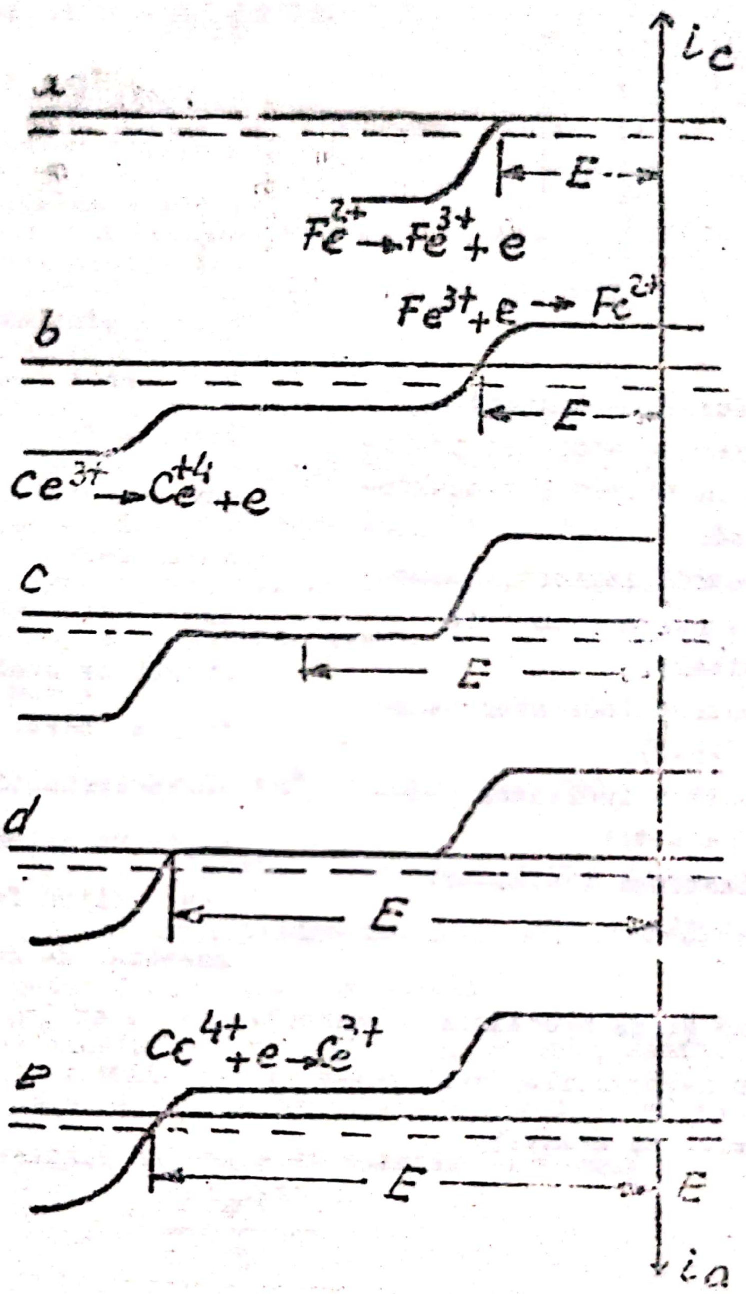


Fig.3.91. Curba i-E la titrarea cu un singur electrod indicator. Titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+}. Electrodul indicator este polarizat anodic. Etapele titrării:

a) f = 0; b) f = 0,5; c) înaintea p.e., d) f = 1, e) f > 1.

Linia verticală reprezintă potențialul constant al electrodului de referință, iar linia orizontală punctată, curentul anodic aplicat.

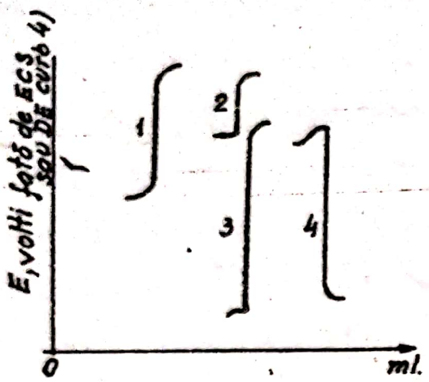


Fig.3.92. Curbe de titrare obţinute cu diferite procedee potenţiometrice, la titrarea tiosulfatului cu iod:

1 - un electrod indicator nepolarizat (potenţiometrie obişnuită);

2 - un electrod indicator polarizat (anod);

3 - un electrod indicator polarizat (catod);

4 - doi electrozi indicatori polarizaţi.

convenabil (numai în jurul punctului de echivalenţă).

Utilizarea electrozilor polarizaţi prezintă avantaje faţă de cei nepolarizaţi în cazurile cînd unul dintre partenerii reacţiei de titrare formează un sistem reversibil. In asemenea cazuri, potenţialul electrozilor nepolarizaţi se stabileşte foarte încet, în schimb cei polarizaţi adoptă rapid un potenţial constant, fiind forţaţi la aceasta, de curentul de electroliză şi de procesele electrochimice ce au loc. In cazul sistemelor reversibile, utilizarea electrozilor polarizaţi nu prezintă nici un avantaj.

3.4. ANALIZA ELECTROGRAVIMETRICĂ

3.4.1. Generalități

Metoda de analiză electrogravimetrică se bazează pe descărcarea cantitativă a ionilor de dozat pe unul dintre electrozii celulei de electroliză (catod sau anod), în urma electrolizei și cîntărirea cantității depuse.

Ea se folosește, în general, la analiza metalelor și aliajelor. Metalul de dozat poate fi separat în urma reducerii ionilor săi, sub forma obișnuită metalică, ca de exemplu, $Cu^{2+} + 2e = Cu^{0}$, sau în urma procesului de oxidare și formare de oxid pe anod, ca de exemplu, separarea plumbului în soluții de HNO_3, sub formă de PbO_2:

$$Pb^{2+} - 2e = Pb^{4+};\ Pb^{4+} + 2HOH \longrightarrow PbO_2 + 4H^{+}$$

Metalul de dozat mai poate fi separat și sub formă de amalgam (procedeu utilizat pentru dozarea metalelor cu potențial mai electronegativ decît al hidrogenului).

Separarea electrolitică a ionilor, la unul dintre cei doi electrozi ai celulei de electroliză, are loc în conformitate cu legile electrolizei însumate în relația de forma:

$$G = \frac{m_E \cdot it}{F} \qquad (3.107)$$

în care:

G = masa în grame a substanței depuse;

m_E - echivalentul chimic al substanței, în grame;

i - intensitatea curentului, în amperi;

t - timpul de trecere a curentului, în secunde;

F - constanta lui Faraday, egală aproximativ cu 96500 coulombi.

Raportul $\frac{m_E}{F}$, pentru o anumită substanță, este constant şi poartă numele de echivalent electrochimic.

In procesul depunerii electrolitice a metalelor se pot deosebi patru etape:

- transportul ionilor spre electrozi (prin difuzie, convecție şi migrare);
- deshidratarea ionilor sau desfacerea ionilor complecşi, în zona de reacție a electrodului;
- neutralizarea ionilor pe suprafața electrodului;
- trecerea atomilor rezultați în forme stabile.

Datorită tuturor acestor procese, la trecerea curentului prin celula electrolitică, condițiile de echilibru stabilite inițial între soluție şi suprafața electrodului se modifică.

Această stare de existență a electrozilor, în afara celei de echilibru, este denumită stare polarizată (electrozi polarizați).

Polarizarea electrozilor poate fi electrochimică, de concentrație şi chimică.

Polarizarea electrochimică este fenomenul prin care între electrozii indiferenți, confundați într-o soluție, apare, datorită procesului de electroliză, o diferență de potențial. Această diferență de potențial se numeşte tensiune electromotoare de polarizare şi este atribuită apariției unei celule galvanice, care dă o tensiune electromotoare inversă celei aplicate. Mărimea ei poate fi calculată din potențialele de electrod. De exemplu, la electroliza unei soluții normale de $CdCl_2$, între electrozi de platină, la polul negativ se depune Cd, iar la polul pozitiv se descarcă clorul. Forța electromotoare, care apare în acest caz va fi:

$$E = E^{o}_{Cl_2} - E^{o}_{Cd}$$

$$E = +1,36 - (-0,40) = 1,76\ V$$

Atîta timp cît tensiunea aplicată din afară nu va atinge valoarea 1,76 V, electroliza nu va avea loc.

Polarizarea de concentrație este tensiunea electromotoare suplimentară care apare în soluție, datorită scăderii concentrației în ioni la interfața electrod-soluție, prin reacția lor cu electrodul.

Cantitatea de ioni depusă, fiind mai mare decît cantitatea de ioni care se apropie de electrod prin difuzie, se creează o diferență de concentrație între porțiunea de soluție din imediata apropiere a electrodului și restul soluției. In echilibru cu electrodul sînt ionii din imediata vecinătate a lui.

Astfel, în cazul electrolizei $CdCl_2$, stratul de lîngă catod devine sărac în ionii de cadmiu, datorită reducerii lor. Ca urmare, în locul sistemului inițial:

$$\underset{C}{Cd^{++}} \;|\; Pt$$

se obține sistemul $\underset{C}{Cd^{++}} \;|\; \underset{C_e}{Cd^{++}} \;|\; Pt$

în care $Co < C$.

La limita de separare a soluțiilor de $CdCl_2$ cu concentrații diferite apare o diferență de potențial suplimentară (tensiune electromotoare) exprimată prin relația:

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{C}{Ce} \qquad (3.108)$$

în care:

E - este tensiunea electromotoare, în volți;

n - sarcina ionului sau numărul de electroni schimbați;

C - concentrația din interiorul soluției, în moli/l;

Ce - concentrația soluției din apropierea electrodului,

în moli/l.

Valoarea polarizării de concentrație depinde de densitatea curentului ce trece prin soluție. La densități mici de curent, viteza de difuzie a ionilor este mare și în acest caz, concentrația ionilor din stratul de lîngă electrozi poate fi considerată egală cu concentrația întregii mase de soluție (polarizarea de concentrație nu are loc). Pe măsură ce densitatea curentului crește, depunerea substanței pe electrod crește și stratul de lîngă electrod nu reușește să se completeze prin difuzie - apare polarizarea de concentrație cu creșterea densității curentului, concentrația stratului de lîngă electrod devine egală cu zero, adică toți ionii care intră în acest strat se descarcă imediat pe electrod. Din acest moment mărirea ulterioară a densității curentului nu mai influențează valoarea polarizării de concentrație. Această densitate se numește densitatea de curent limită pentru ionul dat.

In soluție bine agitată, polarizarea de concentrație este mică.

Polarizarea chimică sau supratensiune de activare (pe scurt este numită supratensiune), apare în procesul de electroliză, atunci cînd la unul dintre electrozi se eliberează un gaz. Existența supratensiunii de activare a fost atribuită unei reacții parțiale lente. Astfel, mecanismul ce conduce la supratensiunea hidrogenului poate fi explicat în felul următor. Reacția principală din procesul de electroliză constă în descărcarea ionilor de hidrogen la suprafața electrodului:

$$H^+ + e^- = H$$

Atomii de hidrogen rezultați se combină între ei, pentru a forma molecule pe suprafața electrodului:

$$H + H \rightleftharpoons H_2$$

sau:

H(suprafața) + H^+ + e^- $\rightleftharpoons$ H_2 (desorbția electrochimică a gazului). Există posibilitatea ca una dintre aceste trepte să nu decurgă instantaneu, necesitînd un surplus de tensiune electrică. Mărimea supratensiunii de activare depinde de natura materialului electrodului, de starea fizică a suprafeței electrodului, de temperatură și de densitatea de curent. Ea descrește cu ridicarea temperaturii, și crește cu creșterea densității de curent. Dependența supratensiunii de densitate de curent este dată de relația lui Tafel:

$$\eta_H = a + b \log i \qquad (3.109)$$

în care constanta a, pentru același proces de electrod, depinde de compoziția electrolitului și a materialului electrodului. Constanta b, în soluții apoase, pentru același proces de electrod, rămîne constantă și este aproximativ egală cu 0,12 V la 20° (pentru degajarea hidrogenului pe diferite metale).

Supratensiunea gazelor are cea mai mare valoare pe mercur (suprafață lustruită).

Metalele, în general, nu se depun cu supratensiune din soluții de săruri simple, cu excepția Fe, Co, Ni, care manifestă în mod accentuat fenomenul de supratensiune. Tot cu supratensiune mare decurg și unele procese de oxido-reducere:

$$Sn^{2} - 2e^- = Sn^{4+}; \quad Fe^{2+} - 1e^- = Fe^{3+}$$

$$2SO_4^{2-} - 2e^- = S_2O_8^{2-}$$

atît într-un sens, cît și în celălalt sens. O supratensiune mare se observă și la depunerea metalelor din soluții de combinații complexe.

<u>Parametrii de care depinde efectuarea unei electrolize</u>. Factorii care au rol important în determinările electrogravimetrice sînt: tensiunea de descompunere, densitatea de curent, na-

tura şi concentraţia speciei electroactive, temperatura, compoziţia, pH-ul şi viteza de agitare a soluţiei supuse electrolizei.

Tensiunea de descompunere reprezintă tensiunea minimă la care are loc descompunerea substanţei prin electroliză. Ea se obţine prin extrapolarea porţiunii liniare a curbei i-E pînă la intersecţia cu abscisa (fig.3.93).

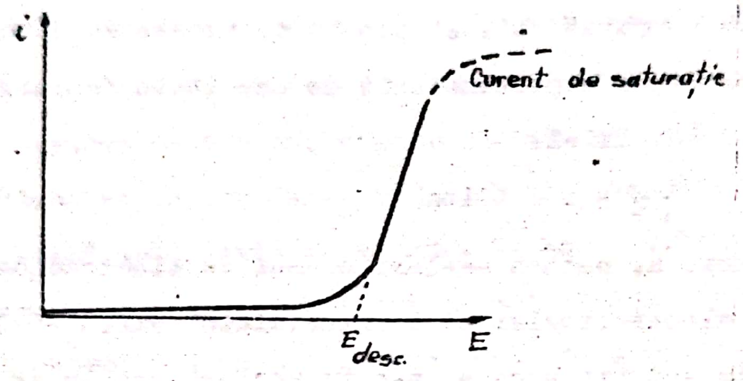


Fig.3.93. Curba i-E la electroliză.

Curentul slab observat înaintea pornirii electrolizei propriu-zise se numeşte curent rezidual. Tensiunea de descompunere este diferenţa celor două potenţiale de electrod la care are loc descărcarea (depunerea) produşilor de electroliză (fig.3.94).

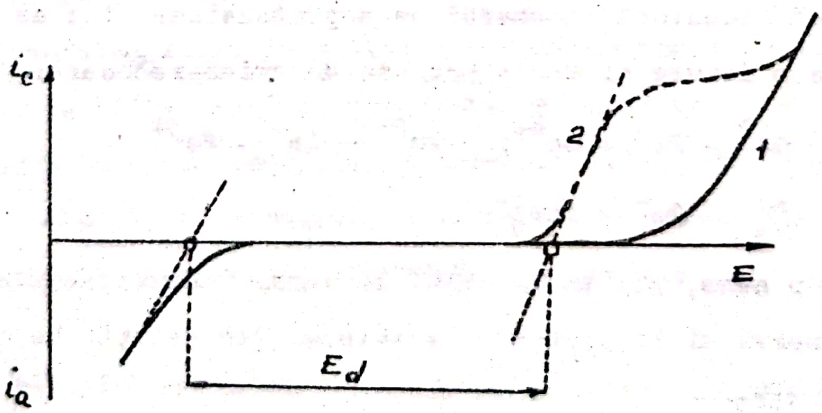


Fig.3.94. Definiţia tensiunii de descompunere pe curba de polarizare:
1 - curba de polarizare a electrolitului de bază;
2 - curba de polarizare a speciei electroactive;
E_d - tensiunea de descompunere.

Cînd se vorbeşte de un anumit ion, în locul tensiunii de descompunere se foloseşte termenul de potenţial de depunere sau de descărcare a ionului respectiv. Tensiunea de descompunere, datorită polarizării chimice şi a celei de concentraţie, este egală cu forţa contraelectromotoare a pilei formate prin electroliză (E_p). Aceasta este egală cu diferenţa dintre potenţialele anodic şi catodic, care la rîndul lor, se compun din potenţialele reversibile şi supratensiunile respective:

$$E_p = E_a - E_c + \eta_a + \eta_c = E_a - E_c + \eta \qquad (3.110)$$

Tensiunea de electroliză trebuie să aibă cel puţin această valoare, plus tensiunea necesară învingerii rezistenţei băii electrolitice:

$$E_{electroliză} = E_p + iR = E_a - E_c + iR + \eta \qquad (3.111)$$

De exemplu, pentru o soluţie normală de $CuSO_4$ în care procesele de electrod sînt:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu \qquad E_e = 0,34\ V$$

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+ \qquad E_e = 1,23\ V$$

tensiunea de electroliză va fi:

$$E_{electroliza} = 1,23 - 0,34 + iR + 0,47 = 1,39 + iR \text{ volţi}$$

în care 0,47 V - supratensiunea anodică (cea catodică, fiind egală cu zero);

iR - tensiunea necesară pentru învingerea rezistenţei băii electrolitice (i - intensitatea curentului în amperi. R - rezistenţa în ohmi).

Potenţialele de echilibru reversibile, pentru o soluţie de compoziţie dată se calculează cu ajutorul relaţiei lui Nernst.

Densitatea de curent. Durata electrolizei depinde de densitatea de curent:cu cît densitatea de curent este mai mare, cu atît electroliza decurge mai repede. Totuşi nu se poate depăşi o anumită limită, deoarece la densităţi de curent mari există posibilitatea atingerii potenţialului de descompunere al altor ioni din soluţie (cum sînt ionii de hidrogen, care prin reducere pe electrod,se pun în libertate sub formă de gaz, ceea ce ar conduce la o aderare slabă a metalului pe electrod).

Valoarea densităţii de curent a unui electrod staţionar depinde de mai mulţi factori, după relaţia:

$$i = \frac{n\,F\,D}{(1-t_c)\,\delta}\,C \qquad (3.112)$$

în care:

- i - este densitatea de curent, în amperi/cm^2;
- n - numărul de electroni participanţi la procesul de electroliză;
- F - constanta lui Faraday $\triangleq$ 96.500;
- D - coeficientul de difuzie, în cm^2/sec;
- t_c - numărul de transport al catonului care se reduce;
- δ - grosimea stratului de difuzie;
- C - concentraţia în moli/l.

Din relaţia (3.112) rezultă că densitatea de curent poate fi cu atît mai mare cu cît sînt mai mari coeficientul de difuzie, numărul de transport şi concentraţia soluţiei şi cu cît este mai mic stratul de difuzie.

Coeficientul de difuzie poate fi mărit prin încălzirea soluţiei (coeficientul de temperatură al difuziei este aproximativ de 2% pe grad). Ridicarea prea mare a temperaturii duce însă la formarea unor depozite neaderente.

Depunerea se face în condiţii mai bune pentru ionii cu număr de transport mai mare, deoarece aceştia se deplasează mai repede şi compensează pierderile faradice; influenţa numărului de transport este totuşi limitată, astfel că pierderile de concentraţie sînt compensate mai mult prin difuzie decît prin migraţie.

Micşorarea grosimii stratului de difuzie se face agitînd soluţia. Aceasta se poate realiza prin barbotarea unui gaz, prin intermediul unui agitator sau prin rotirea însăşi a electrodului. In ultimul caz, densitatea de curent variază şi cu numărul de rotaţii al electrodului şi anume, creşte cînd numărul de rotaţii creşte.

In concluzie, pentru a mări viteza procesului de electroliză se pot utiliza două căi principale:

- ridicarea temperaturii şi agitarea puternică a soluţiei fără a mări tensiunea, deci fără a provoca descărcarea altor ioni pe electrod. Această metodă este cunoscută sub denumirea de "electroliză rapidă".

Soluţia de electroliză. Soluţia supusă electrolizei trebuie să fie astfel aleasă încît să nu dea naştere la reacţii secundare sau la procese de electrod, care să împiedice depunerea normală a metalului la catod. Se recomandă ca ionul metalic să fie la valenţa sa maximă, deoarece depozitele catodice obţinute în aceste condiţii sînt, în general, de calitate mai bună; ionul în această stare de valenţă acţionează ca oxidant, anihilînd acţiunea polarizantă a hidrogenului la catod.

Se preferă ca sarea metalului ce se determină să fie sulfat, deoarece descărcarea anionului SO_4^{2-} produce mai puţine reacţii secundare şi inconveniente decît a ionului Cl^-, dintr-o clorură, sau a ionului NO_3^-, dintr-un azotat.

Se evită soluţiile prea concentrate, deoarece acestea dau un depozit catodic neaderent, care include impurităţi. Se întrebuinţează îndeosebi concentraţii de 0,1-0,5 g ion metalic la 200 cm^3 soluţie. De asemenea, un factor important este pH-ul soluţiei, în funcţie de care se pot descărca mai uşor ionii metalelor sau ionii de hidrogen.

In mediu acid se descarcă uşor metalele electropozitive ca Ag, Cu sauPb, Sn, Cd, care prezintă supratensiuni mari pentru hidrogen; dar se descarcă mai greu sau deloc metalele cu potenţiale de descărcare mai negative decît a hidrogenului. Pentru descărcarea acestor metale se utilizează soluţii alcaline, sau medii de acizi organici puţin disociaţi. In unele cazuri, este necesar să se introducă în electrolit substanţe speciale, care previn perturbaţiile ce apar în urma degajării gazelor. De exemplu, pentru prevenirea degajării oxigenului sau a clorului la anod, se introduc în soluţie diferiţi reducători ca: acid tartric, aldehidă formică, clorhidrat de hidroxilamină ş.a.

Pentru prevenirea degazării hidrogenului la catod, se folosesc diferiţi oxidanţi, care fac ca electroliza să poată fi efectuată în soluţii puternic acide, fără să se simtă influenţa dăunătoare a hidrogenului. Mai frecvent, drept oxidant, se foloseşte persulfatul de amoniu.

<u>Forma depozitelor metalice la catod</u>. Forma depozitelor metalice depinde de o serie de factori (densitate de curent, temperatură, compoziţia soluţiei, agitarea soluţiei ş.a.), printre care cel mai important este densitatea de curent.

Astfel, la densităţi mici de curent se formează depozite macrocristaline, ce au o aderenţă foarte redusă pe catod şi la spălare şi uscare cad uşor, denaturînd rezultatele analizei.

La densităţi mari de curent, au loc depuneri pulverulente sau spongioase, deoarece odată cu depunerea metalului, se dega-

jă şi hidrogenul. Si aceste depozite au o aderenţă redusă, nefiind, deci, practice pentru analiză.

Cele mai comode pentru analiza prin electroliză sînt depozitele microcristaline, care se obţin prin folosirea unor soluţii adecvate şi respectarea regimului corespunzător de densitate de curent, de temperatură şi de agitare. Depunerile microcristaline au o aderenţă foarte mare pe electrozi şi astfel, un electrod acoperit cu depozit microcristalin poate fi uşor spălat şi uscat. Depuneri foarte rezistente şi omogene se obţin prin electroliza sărurilor complexe.

Pentru obţinerea unor depuneri electrolitice rezistente este necesar ca:

- să se efectueze electroliza la potenţiale mai mari decît potenţialul de degajare al hidrogenului pe metalul depus;
- să se efectueze electroliza la densităţi de curent medii (0,001-0,01 A/cm^2);
- să se efectueze electroliza în condiţiile de depunere lentă a metalului (de exemplu din complecşi).

Depunerile de oxizi. Intr-o electroliză nu întotdeauna metalul se depune sub formă elementară, ci se poate depune şi sub formă de oxid. Cel mai frecvent caz întîlnit este depunerea plumbului pe anod, din soluţie de azotat, sub formă de PbO_2. Depunerea pe anod se poate explica în felul următor. In soluţie, în urma hidrolizei, se formează ionii de PbO_2^{2} :

$$Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2PbO_2 + 2HNO_3$$

$$H_2PbO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + PbO_2^{2-}$$

care, la electroliză, se deplasează spre anod. Pe anod se pierd cei doi electroni şi se obţine bioxidul de plumb neutru:

$$PbO_2^{2-} - 2e^- \longrightarrow PbO_2$$

Analog cu plumbul reacţionează manganul şi bismutul, precum şi cobaltul, taliul şi plutoniul.

Condiţiile depunerii cantitative şi a separării ionilor ionilor metalici în determinările electrogravimetrice. Condiţiile depunerii şi separării cantitative a ionilor metalici pe un electrod inert (de platină) se pot stabili uşor în funcţie de potenţialul electrodului de lucru, care determină procesul de electrod, atît sub aspect calitativ, prin natura ionului, cît şi sub aspect cantitativ, prin gradul de avansare al reacţiei electrochimice. Astfel, să considerăm că la electrod are loc reducerea reversibilă a unui cation şi că stratul depus acoperă complet electrodul inert înainte de a se termina electroliza. In acest caz activitatea formei reduse este constantă, iar potenţialul electrodului va fi dat de relaţia:

$$E = E_o' + \frac{0,058}{n} \log [ox] \qquad (3.113)$$

în care E_o' este potenţialul redox formal al sistemului

$$ox + ne = red.$$

Pe de altă parte, dacă definim gradul de transformare al substanţei prin fracţia:

$$\lambda = \frac{[ox]' - [ox]}{[ox]'} \qquad (3.114)$$

unde $[ox]'$ este concentraţia iniţială (la t = 0) a substanţei de dozat, iar $[ox]$ - în momentul cînd se consideră dozarea terminată, egală cu $(1-\lambda) \cdot [ox]'$, potenţialul electrodului va fi:

$$E = E_o' + \frac{0,058}{n} \log (1-\lambda) \cdot [ox]'$$

respectiv

$$E = E_o' + \frac{0,058}{n} \log [ox]' + \frac{0,058}{n} \log (1-\lambda) \qquad (3.114)$$

Prin urmare potenţialul electrodului, în astfel de cazuri, va depinde de concentraţia iniţială a ionului de dozat şi de gradul de avansare al reacţiei electrochimice .

Astfel, dacă dorim, de exemplu, ca depunerea cuprului prin electroliză, să corespundă unui grad de transformare de 99,9% (λ = 0,999 şi 1- λ = 10^{-3}), potenţialul electrodului de lucru va trebui să aibă valoarea:

$$E = E_o' + \frac{0,058}{2} \log \left[Cu^{2+}\right] - \frac{3 \cdot 0,058}{2} \text{ volţi}$$

Dacă descărcarea ionului respectiv are loc şi cu o supratensiune η , diferită de zero, potenţialul de depunere va fi mai negativ cu η , decît cel dat de relaţia (3.114).

Separarea unui ion metalic se poate considera completă, dacă concentraţia lui scade la 10^{-4} - a parte din valoarea iniţială. Pentru a realiza această separare, potenţialul catodului trebuie să fie mai negativ cu $\frac{4 \cdot 0,058}{n}$ volţi, decît potenţialul iniţial. Pentru cationii monovalenţi această diferenţă este de ~ 0,24 volţi, pentru cei bivalenţi de 0,12 volţi.

In general, în practica dozărilor electrogravimetrice, potenţialul catodului se ia cu 0,2 volţi mai negativ decît potenţialul de descărcare al ionului respectiv, care se determină, cel mai sigur, experimental, din curba i-E a substanţei date.

Pentru ca două metale să fie separabile prin electroliză, este necesar, ca după separarea metalului mai nobil, M_1, potenţialul electrodului de lucru, să rămînă mai pozitiv decît potenţialul de descărcare al metalului mai puţin nobil M_2, la concentraţia dată (fig.3.95).

Conform curbelor i-E din fig.3.95, depunerea lui M_1 începe la potenţialul a şi se termină la potenţialul a-0,20 v. Dacă

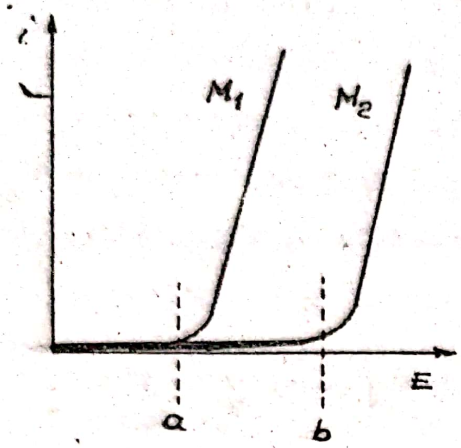


Fig.3.95. Curbele i-E pentru două specii diferite de ioni metalici.

acestt potențial este mai pozitiv decît potențialul b, M_1 se depune cantitativ și selectiv, în prezența lui M_2. In caz contrar, va avea loc depunerea concomitentă a metalelor M_1 și M_2.

Condiția selectivității, în general, este ca potențialele de depunere să difere cu cel puțin 0,20 volți.

Separarea potențialelor de depunere se poate realiza, cel mai frecvent, prin efectul complexanților.

Formarea de ioni complecși are două efecte diferite asupra depunerii electrolitice a metalelor: un efect termodinamic, care se manifestă prin deplasarea potențialului de electrod, și un efect cinetic, care se manifestă prin modificarea curentului de schimb. Efectul termodinamic se manifestă prin deplasarea potențialului de echilibru spre valori mai negative, în funcție de stabilitatea complexului. Cu cît ionul complex este mai stabil cu atît potențialul se deplasează spre valori mai negative, conform relației:

$$E = E_0^{\circ} + \frac{0,058}{n} \log \frac{\left[MX_p^{(n-p)^+}\right]}{\beta \left[X^-\right]^p} \qquad (3.115)$$

în care β este constanta globală de formare a ionului complex:

$$M^{n+} + pX^- \rightleftharpoons MX_p^{(n-p)^+}$$

Astfel, prin alegerea unui mediu complexant convenabil, se pot separa două metale care au potențiale redox standard apropiate; de exemplu, separarea Bi de cupru, în soluția sărurilor simple sub formă de sulfați, nu se poate realiza întrucît au potențiale apropiate (E^{0}_{Bi} = 0,32 V; E^{0}_{Cu} = 0,34 V), pe cînd în soluție de cianură de potasiu, potențialul cuprului se deplasează pînă la -1 volt.

Separări de acest gen sînt foarte frecvente în practica electroanalitică. Efectul cinetic al mediului complexant, poate să deplaseze potențialul de echilibru în ambele direcții, căci viteza schimbului de electroni între electrod și ionul complex, poate să fie mai mare sau mai mică decît viteza schimbului cu ionul hidratat, formă sub care se găsesc, de obicei, ionii metalici în soluția de săruri simple.

Dacă descărcarea ionului hidratat are loc cu o supratensiune mare, datorită unui curent de schimb mic, formarea complexului poate să ducă la mărirea acestui curent și prin aceasta, la scăderea supratensiunii. In acest caz, ionul complex se depune mai ușor (la un potențial mai puțin negativ), decît cel hidratat. Așa se întîmplă în cazul reducerii ionului Ni^{2+}, în prezența tiocianatului sau a piridinei, ca complexant.

3.4.2. Metodele analizei electrogravimetrice

Analiza electrogravimetrică se poate efectua prin următoarele tehnici de lucru:

1. Electrogravimetrie la curent constant.
2. Electrogravimetrie la potențial constant.
3. Electroliză pe catod de mercur.
4. Electrogravimetrie prin electroliză internă.

1. <u>Electrogravimetrie la curent constant</u>. Această tehnică se folosește, în general, atunci cînd soluția conține un singur ion metalic de dozat și deci nu există pericolul ca în timpul depunerii acestui metal să se separe la electrod și alți ioni, ca urmare a deplasării potențialului electrodului spre valori mai negative, odată cu micșorarea concentrației, conform relației:

$$\Delta E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log C_0 - E_0 - \frac{0,058}{n} \lg C =$$

respectiv (3.116)

$$\Delta E = \frac{0,058}{n} \log \frac{C_0}{C}$$

în care C_0 reprezintă concentrația inițială, iar C concentrația finală. Se observă că potențialul electrodului se schimbă cu $\frac{0,058}{n}$ volți, cînd concentrația ionului care se depune variază cu un ordin de mărime.

In fig.(3.96) este redată curba de polarizare în diferite faze de depunere a ionului metalic.

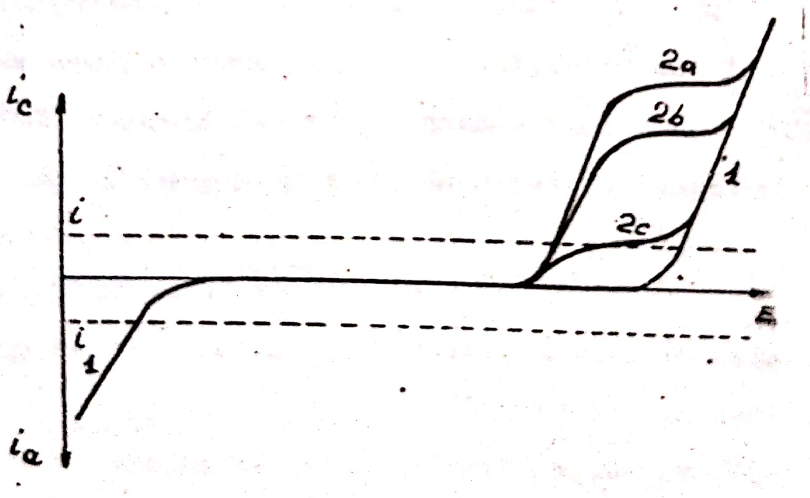


Fig.3.96. Curbe de polarizare la electroliza cu curent constant:
1 - curba electrolitului de bază;
2a, 2b, 2c - curbele speciei depuse pe electrod.

Se observă că aplicînd un curent constant, metalul respectiv începe să se depună pe catod (curba 2-a), în timp ce electrolitul de bază se descompune la anod (curba 1). Curentul limită al ionului metalic descrește cu descreșterea concentrației lui în soluție. In momentul în care acest curent scade sub valoarea curentului aplicat, potențialul electrodului se deplasează spre valori corespunzătoare reducerii altor ioni din soluție, respectiv a ionului de hidrogen, care se separă apoi odată cu separarea metalului, influențînd calitatea depozitului metalic. Prezența ionilor jenanți poate fi mascată cu ajutorul complexanților adecvați, iar degajarea hidrogenului poate fi înlăturată, folosind un depolarizator corespunzător, de exemplu, la separarea cuprului se poate folosi acid azotic, deoarece ionii NO_3^- pe electrodul de cupru se reduc la un potențial mai puțin negativ decît ionii de hidrogen:

$$NO_3^- + 10\ H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_4O.$$

Schema instalației folosite la efectuarea acestei metode este cea a unei electrolize obișnuite (fig.3.97).

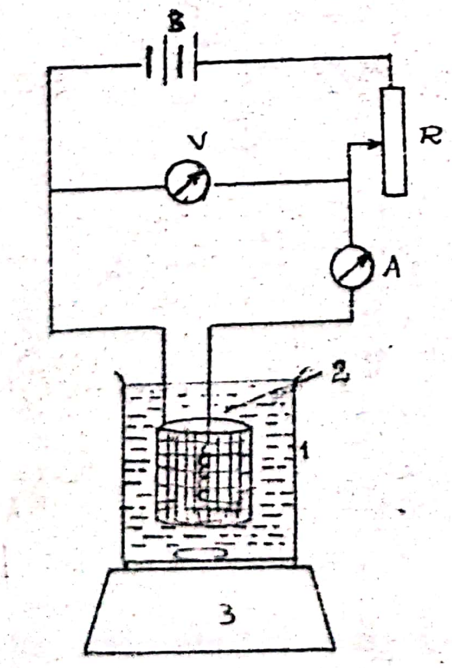


Fig.3.97.

Instalația pentru electroliză la curent constant:
1-electrodul de lucru,
2-electrod auxiliar;
3-agitator electromagnetic;
B-baterie;
A-ampermetru;
V-voltmetru;
R-rezistență variabilă.

Metoda electrolizei la curent constant se folosește la determinarea unor metale în aliaje simple. Selectivitatea metodei este redusă. Ea se poate îmbunătăți prin conducerea electrolizei la potențial constant.

2. <u>Electrogravimetrie la potențial constant</u>. Metoda electrogravimetrică la potențial constant, se folosește, de obicei, la separarea a doi ioni metalici din aceeași soluție. Mai întîi se separă metalul mai nobil, la un potențial suficient de negativ, pentru a avea loc o separare completă, dar suficient de pozitiv, pentru a nu se separa metalul mai puțin nobil.

Potențialul necesar depunerii se calculează cu ajutorul relației lui Nernst, după criteriile expuse anterior. El se menține constant în tot timpul electrolizei, prin schimbarea continuă a tensiunii aplicate la electroliză celulei, cu ajutorul unui montaj potențiometric (fig.3.98). Reglarea automată

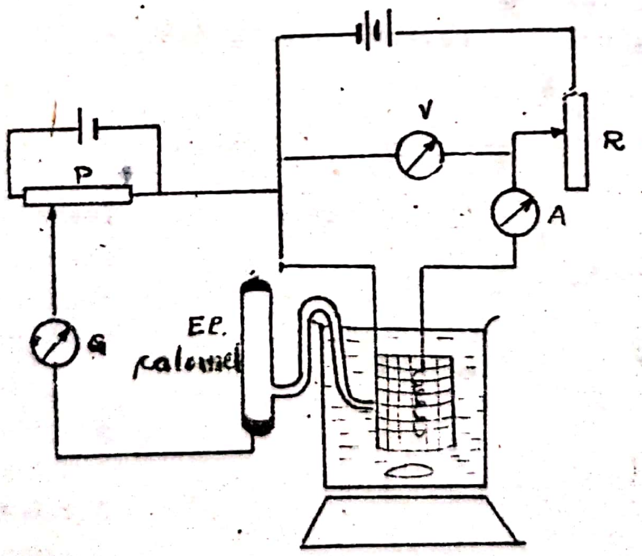


Fig.3.98. Circuitul pentru electroliză la potențial constant.

a potenţialului se realizează cu ajutorul unor instrumente electronice denumite potenţiostate.

Potenţialul electrodului fiind constant, curentul de electroliză descreşte exponenţial în timp (din cauza epuizării speciei electroactive) pînă la valoarea curentului rezidual (v. fig. 3.99), conform ecuaţiei (ecuaţia lui Lingane):

$$i_t = i_e \cdot 10^{-Kt} \qquad (3.117)$$

unde:

$$K = 0,43\ D\ S/V\delta \qquad (3.118)$$

i_e - curentul iniţial;

i_t - curentul la timpul t;

D - coeficientul de difuziune al speciei electroactive, în cm^2/min;

S - suprafaţa electrodului, în cm^2;

δ - grosimea stratului de difuziune, cm;

V - volumul soluţiei.

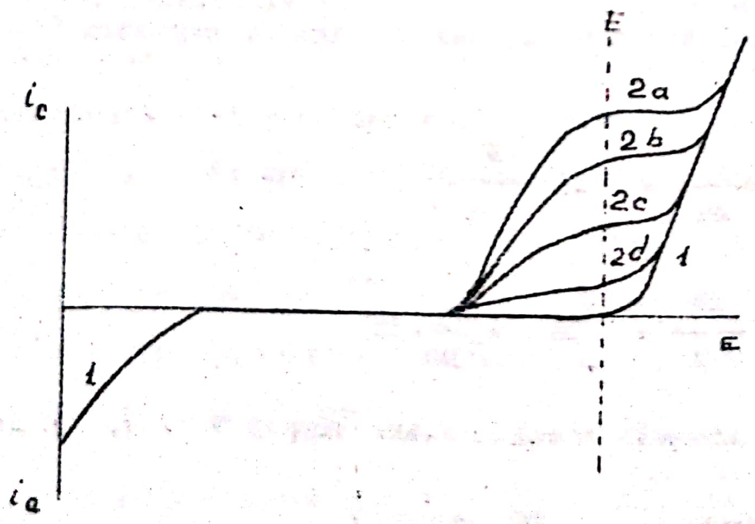


Fig. 3.99. Curbele de polarizare la electroliza la potenţial constant;
1 - unda electrolitului de bază;
2a, 2b, 2c, 2d - undele substanţei dozate.

Relația (3.117) se deduce după următorul raționament. Cînd potențialul electrodului de lucru corespunde curentului limită (fig.3.99) a substanței de dozat, atunci mărimea curentului la timpul t este dată de relația:

$$i_t = -nF \frac{dN}{dt} \qquad (3.119)$$

unde N - numărul de moli. Dacă reacția de electrod este controlată de difuziunea ionilor substanței electroactive spre electrod, atunci, pe baza legii lui Fick, vom avea:

$$\frac{dN}{dt} = - DS \frac{dC}{dx} \qquad (3.120)$$

unde D - coeficientul de difuziune al speciei electroactive;

S - suprafața electrodului și

$\frac{dc}{dx}$ - gradientul de concentrație pe suprafața electrodului, egal cu $\frac{C}{\delta}$ (întrucît concentrația din pătura vecină, C_e, pentru curentul limită este egală cu zero).

Exprimînd concentrația molară a substanței prin $C = \frac{N}{V}$, unde V este volumul soluției și substituind în expresia (3.120) se obține:

$$\frac{dN}{dt} = - DS \frac{N}{\delta N} \qquad (3.121)$$

sau

$$\frac{dN}{N} = - DS \frac{1}{\delta V} dt \qquad (3.122)$$

Integrînd această ecuație între timpul 0 și t, se obține:

$$\ln \frac{N}{N_e} = - DS \frac{1}{\delta V} t$$

sau

$$N = N_e e^{-DS \frac{1}{\delta V} t} \qquad (3.123)$$

Substituind expresiile (3.121) și (3.123) în expresia

(3.119) se obține ecuația lui Lingane (3.117)

$$i_t = nFDS \frac{N}{\delta V}$$

$$i_t = nFDS \frac{1}{\delta V} N_o e^{-\frac{DS}{\delta V} t} \qquad (3.117')$$

$$i_t = i_o \cdot e^{-\frac{DS}{\delta V} t}$$

sau

$$i_t = i_o \cdot e^{-Kt}$$

unde $i_o = nFSD \frac{1}{\delta V} N_o$ (curentul inițial)

iar $K = 0{,}43\ DS/V\delta$

Pe baza acestor relații se pot stabili condițiile optime ale electrolizei. Se observă că valoarea lui K influențează durata electrolizei, care este cu atît mai scurtă, cu cît raportul $\frac{S}{V}$ și coeficientul de difuziune sînt mai mari și δ mai mic. Deci electroliza va putea fi accelerată prin utilizarea unui electrod cu suprafață mare, a unui volum mic de soluție, prin încălzirea soluției (D crește) și prin agitarea soluției (δ scade). Conform rel. (3.117) electroliza la potențial constant va fi terminată cînd curentul devine zero, adică după un timp infinit de mare. In practică electroliza se consideră terminată, cînd curentul scade la valoarea $i_o \cdot 10^{-3}$, pentru o depunere de 99,9% sau la $i_o \cdot 10^{-4}$, pentru o depunere, de 99,99%. Timpul necesar depunerii se poate calcula tot pe baza ecuației lui Lingane, adusă sub forma:

$$\log \frac{i}{i_o} = \log \frac{C}{C_o} = -Kt = -\frac{0{,}43\ DS}{V\delta} t \qquad (3.124)$$

Astfel, pentru o depunere de 99,9%:

$$t_{99,9\%} = 7{,}0\ V\delta\ /DS \qquad (3.125)$$

In condiţii obişnuite: V = 200 ml; $\delta = 2.10^{-3}$cm; D = 6.10^{-4}cm^2/minut şi S = 100 cm^2, timpul necesar depunerii de 99,9% este de 43 minute. Uneori se foloseşte electroliza la tensiune constantă, care constituie o tehnică de lucru intermediară, între electroliza la curent constant şi cea la potenţial constant. Aceasta se realizează, aplicînd celulei de electroliză o valoare minimă a tensiunii de electroliză în aşa fel ca FEM de polarizare, crescînd în cursul electrolizei să oprească procesul înaintea reacţiilor nedorite. In acest caz, însă, curentul de electroliză este mic şi electroliza durează foarte mult.

Inconvenientele întîlnite, atît în cazul electrolizei la curent constant, cît şi cele întîlnite la electroliza la tensiune constantă, se pot elimina prin electroliza la potenţial constant. Această metodă oferă o selectivitate maximă şi un timp minim de electroliză, căci permite efectuarea electrolizei cu curent maxim posibil (curent limită) în condiţiile date.

Metodele care au potenţiale de descărcare foarte apropiate nu se pot separa nici prin metoda electrogravimetrică la potenţial constant, dacă nu se folosesc, în prealabil, procedee de separare a potenţialelor (complexarea ionilor).

Electroliza la potenţial constant, pe lîngă dozări propriu-zise, se mai foloseşte ca metodă de separare a ionilor, la purificarea soluţiilor de bază în polarografie şi la analiza urmelor. De asemenea, ea poate fi folosită la prepararea unor soluţii titrate ale unor elemente în stare de valenţă inferioară, de exemplu, Cr(II), V(III) ş.a., precum şi la reducerea unor compuşi organici, care nu pot fi reduşi cu reducători chimici obişnuiţi (reducerea 9(o -iodfenil) acridină la 9(o-iodfenil)-dihidroacridină).

Exemple de separări și determinări la potențial catodic controlat

Elementul de	Elementul de care se face separarea	Electrolitul	Potențial V, față de el.calomel sat.
Argint...	Cu	Sol.amoniacală sat. cu oxigen	-0,24
Cupru........	Pb, Sn, met.alcaline	HCl 0,5 m + hidrazină	-0,36
Bismut........	Cu	Tartrat alcalin+KON+hidroxilamină	-0,75-09
Bismut.......	Pb, Sn, met.alcaline	HCl + acid oxalic + hidrazină	-0,15-0,30
Plumb........	Cd, Sn, Ni, Mn, Al, Fe,	Tartrat alcalin +hidrazină pH=4,6	-0,60
Nichel......	Zn, Al, Fe	Tartrat de amoniu + sulfit de sodiu	-1,10

3. Electroliza cu catod de mercur. Această metodă este indicată pentru dozarea metalelor ce nu se descarcă pe electrodul de platină, sau pentru unele separări. Avantajul metodei constă în supratensiunea mare a hidrogenului la descărcare pe mercur şi în deplasarea potenţialelor de descărcare ale metalelor spre valori mai pozitive, prin formare de amalgam (depolarizarea catodului).

Aceşti factori, care influenţează descărcarea, permit dozarea electrolitică chiar a metalelor alcaline (în mediu neutru). Amalgamul format cu aceste metale este apoi descompus cu apă, iar hidroxidul rezultat este titrat cu un acid.

De asemenea, această metodă este folosită la dozarea în mediu acid, a unor cantităţi mari de Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb, Cr, Mo, Bi, Au, etc. Metalele obţinute sub formă de amalgam pot fi trecute pe rînd în soluţie, prin oxidare anodică controlată, deoarece mercurul se oxidează la un potenţial ridicat. Astfel, în cazul unui amalgam de Fe şi Zn, prin solvire anodică, la un potenţial -0,8-0,6 V va trece în soluţie întreaga cantitate de zinc, iar la +0,2 V va trece fierul în soluţie.

Electroliza cu catod de mercur se foloseşte, în special, la analiza aliajelor de aluminiu, pentru separarea fierului; în soluţie acidă, sub formă de sulfaţi, Fe se depune sub formă de amalgam, iar Al rămîne în soluţie.

Pentru efectuarea acestei metode, se foloseşte un vas de electroliză adecvat (v. fig. 3.107) şi circuitul electric al electrolizei la potenţial constant.

4. Metoda electrolizei interne. Această metodă permite efectuarea determinărilor electrogravimetrice fără aplicarea unei surse exterioare de energie electrică. Ea se bazează pe formarea unei pile galvanice în soluţia de analizat, prin

imersarea a doi electrezi, convenabil aleşi, astfel ca prin simpla scurtcircuitare, ionul de dozat să se descarce pe electrodul pozitiv al pilei. Electroliza este susţinută de F.E.M. a pilei formate. Un electrod al pilei îl constituie electrodul de platină, sub formă de cilindru din sită de platină, în prealabil cîntărit, iar al doilea electrod e format dintr-un metal mai puţin nobil decît platina, sub formă de plăcuţă.

Astfel, dacă într-o soluţie de $CuSO_4$ se introduce electrodul de platină, cuplat cu anul de zinc, prin scurtcircuitare se formează pila:

$$(-)Zn/CuSO_4/Pt\ (+)$$

în care au loc reacţiile:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

Cuprul se va depune pe catodul de platină, iar zincul, fiind anodul celulei, se va solvi în măsură corespunzătoare.

Dacă, în general, notăm cu M_1^{2+}, ionul metalic care se depune pe electrodul de platină, şi cu M_2 metalul mai puţin nobil, reacţia care are loc în pilă este de forma:

$$M_2 + M_1^{2+} = M_2^{2+} + M_1$$

iar F.E.M. a pilei va fi:

$$E_{pilă} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[M_1^{2+}]}{[M_2^{2+}]} \qquad (1.126)$$

In cursul electrolizei $[M_1^{2+}]$ descreşte, iar $[M_2^{2+}]$ creşte şi deci F.E.M a pilei descreşte. Odată cu descreşterea F.E.M. scade şi curentul, întrucît, dacă se neglijează supratensiunea de concentraţie, este valabilă legea lui Ohm:

$$E = iR \quad \text{(rezistenţa este aproximativ constantă)}$$

Dacă potenţialul anodului este mai puţin reducător decît cel necesar reducerii ionilor de hidrogen, curentul scade la zero. In caz contrar, curentul final va fi mai mare datorită descărcării ionilor de hidrogen. Prin alegerea potrivită a anodului se poate regla selectivitatea electrolizei; cu cît potenţialul anodului va fi mai apropiat de cel al catodului cu atît determinarea va fi mai selectivă, dar în acelaşi timp, mai lentă şi invers.

In general, la separarea unui metal de alt metal din soluţia de analizat, anodul se confecţionează dintr-un metal al cărui potenţial se situează între potenţialele de descărcare ale celor două metale, asigurînd depunerea completă a metalului cu potenţialul de descărcare mai pozitiv. Astfel pentru separarea Cu de Zn, în mediu neutru, se alege ca anod Ni, întrucît:

$$E_{Zn} < E_{Ni} < E_{Cu}$$

Aceeaşi separare se poate face în mediu de tartrat de amoniu, dacă se alege anodul din aluminiu

$$E_{Zn} < E_{Al} < E_{Cu}$$

Alegerea potrivită a anodului la separarea diferitelor metale se poate face pe baza diagramelor E-pH (fig.3.100). Din diagramele redate în fig.3.100 se poate vedea că Ag^+ din soluţie pură se poate doza, cel mai repede, folosind un anod de zinc. Dacă însă soluţia conţine şi Cd^{2+} sau Pb^{2+}, pentru depunerea selectivă a ionilor Ag^+ va trebui să se folosească un anod de Cu sau Bi.

Separarea va fi cu atît mai completă cu cît concentraţia iniţială a metalului de separat va fi mai mică şi cu cît metalul folosit, drept anod, va fi mai electronegativ. Astfel, dacă la separarea cuprului dintr-o soluţie de 1 g.ion/l, se foloseşte

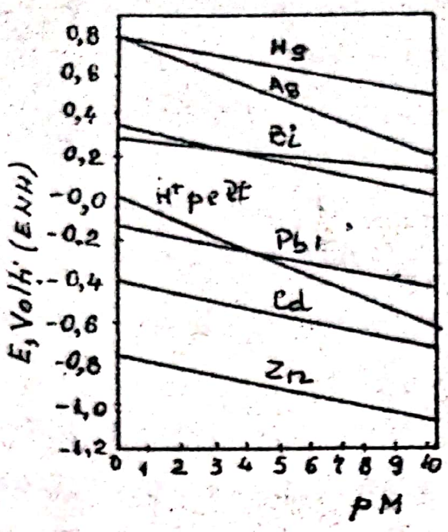


Fig.3.100. Potențialele redox reversibile ale sistemelor metal/ion metalic simplu în funcție de pM.

ca anod, un electrod din plumb (E^{0}_{Pb} = -0,13 V; E^{0}_{Cu} = 0,34 V), electroliza va continua pînă cînd potențialele celor doi electrozi (de cupru și de plumb) se vor egala:

$$E^{0}_{Pb} + 0,029 \log C_{Pb^{2+}} =$$

$$= E^{0}_{Cu} + 0,029 \log C_{Cu^{2+}}$$

La sfîrșitul electrolizei $C_{Pb^{2+}} = C_{Cu^{2+}}$ (concentrația inițială) = 1 ; $- 0,13 \text{ V} = 0,34 + 0,029 \log C_{Cu^{2+}}$

$$C_{Cu^{2+}} = 10^{-16}$$

Dacă s-ar folosi un anod din zinc (E^{0}_{Zn} = -0,763):

$$-0,763 = 0,34 + 0,029 \log C_{Cu^{2+}}$$

$$\log C_{Cu^{2+}} \quad -34$$

$$C_{Cu^{2+}} = 10^{-34}$$

Metoda electrolizei interne se folosește ca micrometodă la separarea impurităților, prezentînd o serie de avantaje:

- necesită o instalație simplă (fig.3.102);
- nu necesită o sursă suplimentară de energie;
- prin alegerea potrivită a anodului și a electrolitului se pot separa ionii metalici, care nu se pot separa prin metodele electrolizei obișnuite;
- se pot separa cantități mici din diferite metale.

Metoda prezintă însă dezavantajul că la concentrații mari (mai mari de 10 mg/100 ml, pentru cupru, și mai mari de 8 mg/100 ml pentru zinc), prezintă fenomenul cementării, adică depunerea metalului direct pe anod. Fenomenul cementării apare și în cazul cînd suprafața anodului nu este pură. In acest caz metalul se separă și pe porțiunea impurificată a anodului. De asemenea, acest fenomen mai poate apărea și în cazul cînd contactele între anod și catod sînt defecte.

Pentru evitarea cementării, electrozii se separă printr-o diafragma (colodiu, sticlă poroasă), anodul să fie confecționat dintr-un metal cît mai pur și contactele din circuit să fie cît mai perfecte.

Electroliza se consideră terminată cînd curentul scade la zero sau la valoarea curentului rezidual. Pentru accelerarea electrolizei, soluția se încălzește și se agită. Metalele care, de cele mai multe ori se determină prin metoda electrolizei interne, mediul în care se efectuează electroliza și anodul sînt indicați în tabelul 3.18.

Tabelul 3.18

Mediul și anodul pentru dozările cu ajutorul electrolizei interne

Metalul	M e d i u l	A n o d u l
Cupru	Acid clorhidric Acid acetic Acid sulfuric	Plumb Fier Zinc
Plumb	Acid clorhidric	Cadmiu
Cadmiu	Acid acetic	Zinc
Nichel	Acid sulfuric	Zinc
Bismut	Acid clorhidric	Plumb
Stibiu	Acid acid clorhidric	Fier
Mercur	Acid clorhidric	Cupru
Argint	Acid azotic	Cupru
Staniu	Acid clorhidric	Zinc

In majoritatea cazurilor, metalele menţionate se pot determina fără folosirea diafragmelor.

Dispozitivul experimental este indicat în fig.3.102.

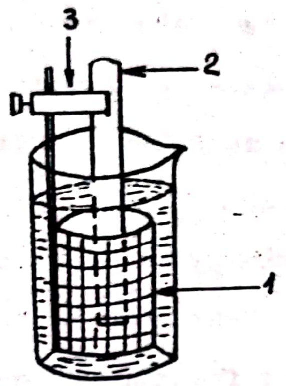


Fig.3.102. Dispozitiv pentru electroliza internă (fără diafragmă):
1 - electrodul de platină;
2 - anodul din metalul mai puţin nobil;
3 - puntea de legătură.

3.4.3. Aparatura pentru analiza electrogravimetrică

Aparatura folosită în electrogravimetrie se compune din surse de curent continuu, reostate, ampermetre, voltmetre, electrozi, vase pentru electroliză, precum și din dispozitive pentru agitarea și încălzirea soluției, în cazul unei electrolize rapide.

Surse de curent continuu. Ca surse de curent continuu se folosesc acumulatori sau curentul de la rețea transformat și redresat. Cel mai mult sînt folosiți acumulatorii de plumb. Tensiunea unui acumulator încărcat ajunge 2,5-2,7 V; în timpul funcționării ea scade treptat pînă la 1,83 V, după care este necesară o nouă încărcare. Drept redresoare, mai folosite, sînt redresoarele cu cupru oxid și cu seleniu.

Neajunsul comun al tuturor redresoarelor este că ele nu dau o tensiune absolut continuă, deoarece funcționarea lor este legată de circuitul de curent alternativ. Pentru a evita pulsațiile de tensiune, se recomandă conectarea redresoarelor în combinație cu acumulatoare, conform unei scheme redate în fig. 3.103.

Ampermetrele și voltmetrele folosite în instalațiile pentru electroliză trebuie să aibă o precizie pînă la 0,1 A și 0,1 V și să cuprindă o scală de aproximativ 10 A la ampermetre și de 5 V la voltmetre. In funcție de destinația acestor aparate, ele diferă din punct de vedere al mărimii rezistenței interioare.

Ampermetrele legate în serie cu obiectele de analizat trebuie să aibă o rezistență interioară mare. In cazul în care cu un ampermetru trebuie să se măsoare curenți într-un interval foarte mare, se utilizează și șuntarea, care constă în legarea în paralel cu el a unei rezistențe mici, în așa fel ca prin amper-

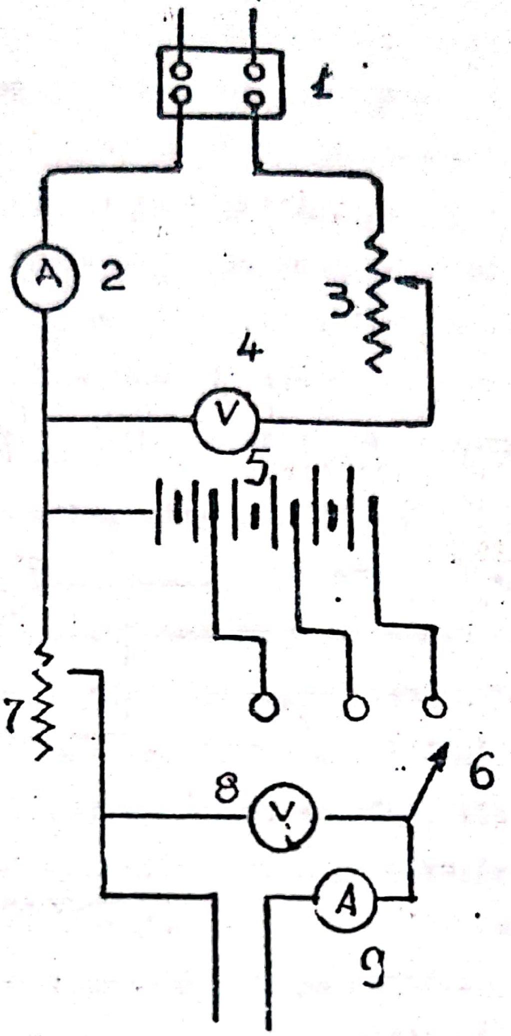


Fig.3.103. Schema de conectare a unui redresor în combinație cu o baterie de acumulatoare:
1 - redresor; 2 - ampermetrul pentru curentul de încărcare; 3 - reostat pentru curentul de încărcare; 4 - voltmetru pentru curentul de încărcare; 5 - bateria de acumulatoare; 6 - comutator de tensiune; 7 - reostat pentru curentul de descărcare; 8 - voltmetru pentru curentul de descărcare; 9 - ampermetru pentru curentul de descărcare.

metru să treacă numai o parte din curentul supus măsurării. De obicei, rezistența șuntului se ia de 1/9; 1/99; $\frac{1}{999}$ din rezistența proprie a ampermetrului. La conectarea unor astfel de șunturi, trec prin aparat numai 1/10; 1/100; 1/1000 din curentul supus măsurării.

In cazul în care este necesar să se măsoare o tensiune mai mare decît la care a fost proiectat voltmetrul dat, se leagă în serie cu acesta o rezistenţa mare, pentru ca scăderea tensiunii la bornele voltmetrului să se micşoreze de cîteva ori. Rezistenţa se alege în aşa fel încît să fie de 9; 99; 999 ori mai mare decît rezistenţa voltmetrului. In acest caz, scăderea tensiunii la bornele voltmetrului, va fi de 1/10, 1/100 şi 1/1000 din tensiunea supusă măsurării. De obicei,în analiza electrogravimetrică şuntarea se foloseşte rar. In fig.3.104 sînt redate schemele de şuntare.

<u>Electrozii</u>. Electrozii, de obicei,se confecţionează din platină sau platină-iridiu. Platina este materialul preferat, din cauza inerţiei sale chimice şi electrochimice. La potenţiale foarte pozitive însă ea se corodează, prin oxidare anodică. Acest fenomen se poate preveni,adăugînd electrolitului hidrazină sau hidroxilamină. In cazul utilizării unui mediu de electroliză, care conţine acid fluorhidric sau dacă soluţia de analizat conţine ioni metalici, care ar forma aliaje cu platina (Bi, Zn,Cd, Sb, Sn ş.a.), este necesară o acoperire prealabilă a catodului cu cupru sau cu nichel.

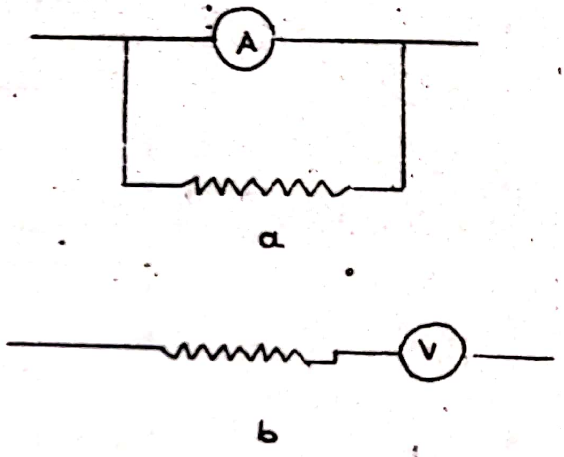


Fig.3.104. Şuntarea aparatelor de măsură:
a – a ampermetrului;
b – a voltmetrului.

De asemenea, uscarea electrodului de platină dasupra becului Teclu nu este recomandabilă, întrucît metalele depuse se

pot alia cu platina sau se pot oxida.

De obicei, uscarea se face într-o etuvă la 105°C, după ce, în prealabil, electrodul a fost clătit cu alcool. In cazul electrozilor de platină neacoperiţi, după terminarea electrolizei, se face spălarea cu HNO_3 1:1. Dacă după această spălare rămîn pete negre de aliaj, urmează să se încerce solvirea, la încălzire, cu HNO_3 şi 2-3 g sare Seignette. Dacă nici în acest mod petele nu dispar, se calcinează într-un cuptor electric sau în flacăra unui bec de gaz, după o prelucrare cu HCl. In cazul cel mai rău se face o topire, timp foarte scurt, cu bisulfat de potasiu.

In unele cazuri depunerea se poate realiza pe electrozi de oţel inoxidabil, de argint, de cupru, de aluminiu etc.

Electrodul auxiliar (anodul), în cele mai multe cazuri, este tot din platină şi numai în cazuri speciale se utilizează anozi de plumb, carbon, fier pasivat. Este de preferat ca şi electrodul auxiliar să aibă suprafaţa mare.

Ca electrozi de referinţă, în cazul electrolizei la potenţial constant, se folosesc electrozii de referinţă obişnuiţi, iar pentru reglarea potenţialului se folosesc instrumente electronice automate.

Forma electrozilor (catodul şi anodul) şi aşezarea lor în baia de electroliză poate fi foarte variată. Cel mai mult se folosesc electrozii din platină, sub formă cilindrică, confecţionaţi din plasă deasă, aşezaţi concentric, la o distanţă mică. Cilindrul exterior constituie catodul, iar cel interior, anodul (electrozi de tip Fischer). Aşezarea lor cît mai concentrică, creează un cîmp foarte uniform, condiţie esenţială pentru obţinerea unui depozit uniform pe catod. Anodul poate fi şi sub formă de fir în spirală (la analiza cu catod de mercur).

Pentru o serie de determinări, drept catozi se pot folosi

capsule sau creuzete din platină cu contacte sudate. In astfel de cazuri, capsulele sau creuzetele constituie cuvele de electroliză. Pentru unele dozări, dar mai ales, pentru separări, se folosește catod de mercur, care prezintă unele avantaje față de platină: supratensiune mare, condițiile optime de electroliză pot fi stabilite din date polarografice.

In fig.3.105 sînt reprezentate combinațiile diferitelor tipuri de electrozi pentru analiza electrogravimetrică

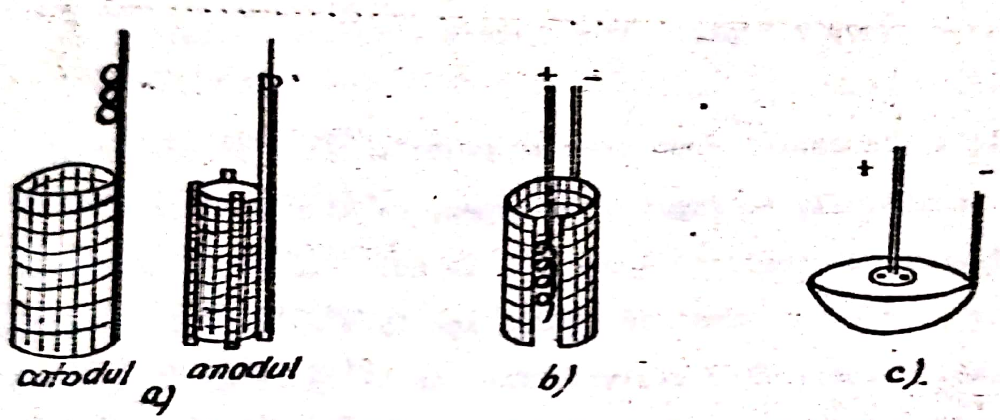


Fig.3.105. Tipuri de electrozi:
a – tip Fischer; b – tip Winkler; c – capsulă de platină.

Agitarea soluției se face, în mod obișnuit, cu ajutorul unui agitator magnetic sau mecanic, sau prin utilizarea unor anozi rotativi sau vibratori.

<u>Celule de electroliză.</u> Forma și mărimea celulei de electroliză depind de caracteristicile sistemului, fiind determinate, în special, de tipul de electroliză folosită, de modul de agitare și de modul de încălzire a soluției. Pentru determinări electrogravimetrice obișnuite, se folosește un pahar de mărime convenabilă. Soluția se încălzește electric și se agită cu un agitator electromagnetic (fig.3.106). La electroliza cu catod de mercur se folosesc celule speciale. Dintre acestea, cele mai

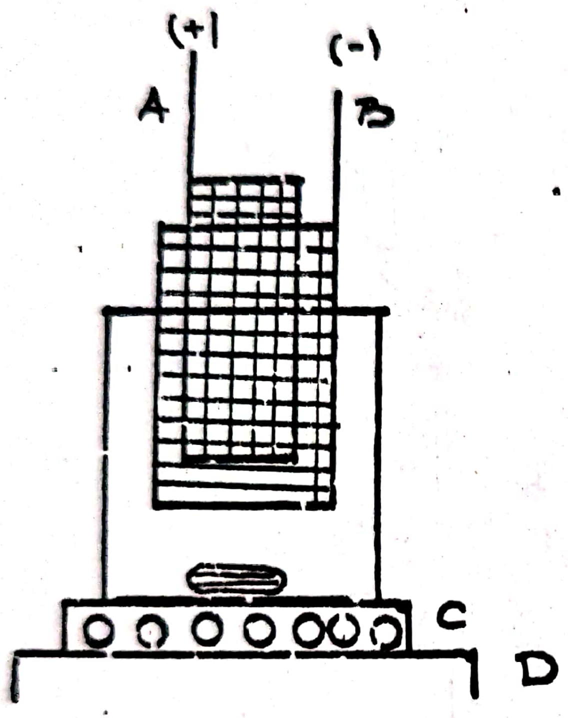


Fig.3.106. Celulă pentru electrogravimetrie obişnuită:
A,B - electrozi; C - plită;
D - agitator magnetic.

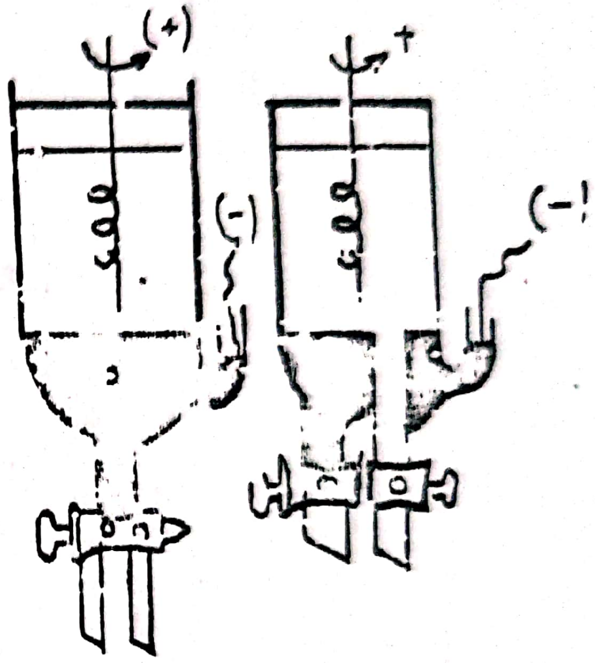


Fig.3.107. Celule pentru electroliza cu catod de mercur.

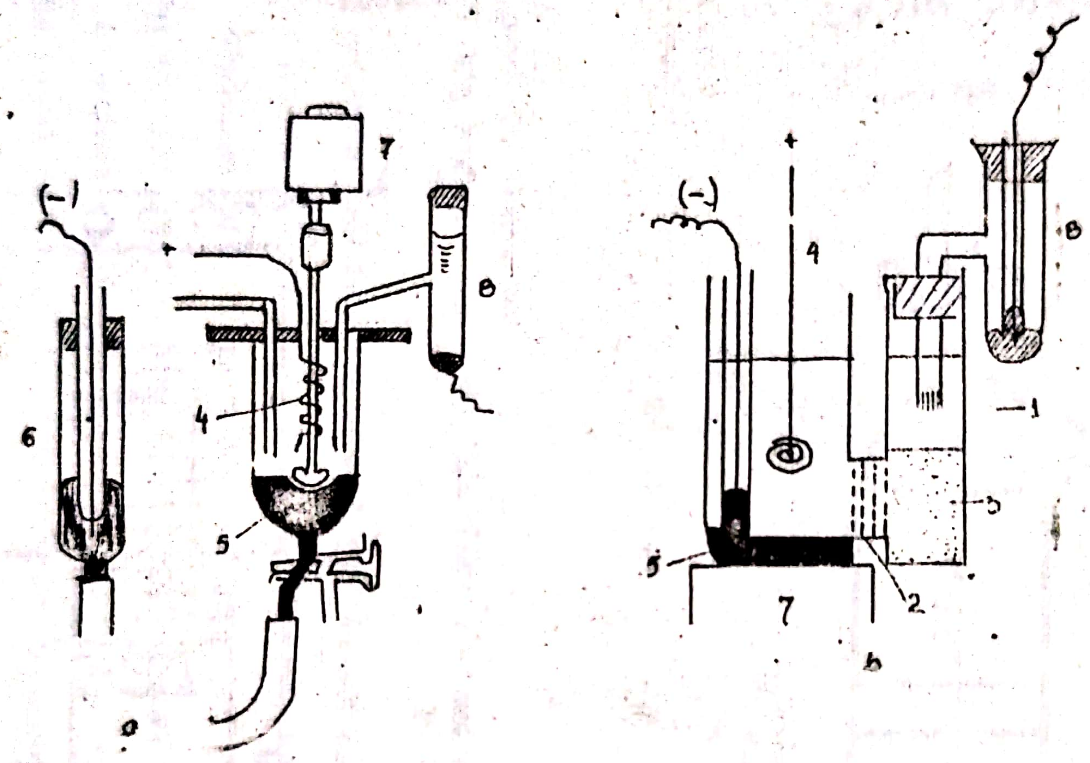


Fig.3.108. Ansambluri de electroliză cu catod de mercur: 1-vas de electroliză; 2-plită; 3-gel de agar-agar; 4-anod; 5-catod; 6-vas de nivel; 7-agitator; 8-electrod de referință.

comode sînt celulele reprezentate în fig.3.107. Pe fundul celulelor se introduc 200-300 g de mercur, se toarnă soluția de analizat și se cufundă în ea anodul de platină. La electrozi se aplică un curent cu o tensiune de 7-8 V și cu o intensitate de 4-6 A. Electroliza se efectuează timp de 30-50 minute. Sfîrșitul electrolizei se poate determina cu o reacție specifică ionului care se separă. De exemplu, în cazul separării Fe^{3+} de aluminiu, titan și de alte elemente, se folosește reacția cu KCNS. După electroliză, mercurul se evacuează printr-un robinet, iar soluția, prin celălalt robinet. Mercurul catodic se spală de cîteva ori cu apă și apele de spălare se adaugă în soluția de analizat.

In fig.3.108 sînt redate și alte tipuri de celule folosite la electroliza cu catod de mercur.

In prezent pentru efectuarea analizei electrogravimetrice la curent constant se folosesc aparate speciale "electrolizoare" înzestrate cu mai multe locuri pentru electroliză.

La fiecare loc există un voltmetru, un ampermetru, un agitator electromagnetic (mecanic), o plită, precum și posibilitatea de a varia tensiunea și viteza de agitare.

3.5. Analiza electrografică

Analiza electrografică se bazează pe solvirea anodică (numai parțial) a probei de analizat, în special, în vederea analizei calitative.

Aparatul folosit poartă numele de electrograf (fig.3.109), compus dintr-o presă de mînă, la care placa superioară constituie anodul, iar placa inferioară, pe care se așează proba, constituie catodul. Intre catod și suprafața șlefuită a probei se interpune o hîrtie de filtru impregnată cu un electrolit.

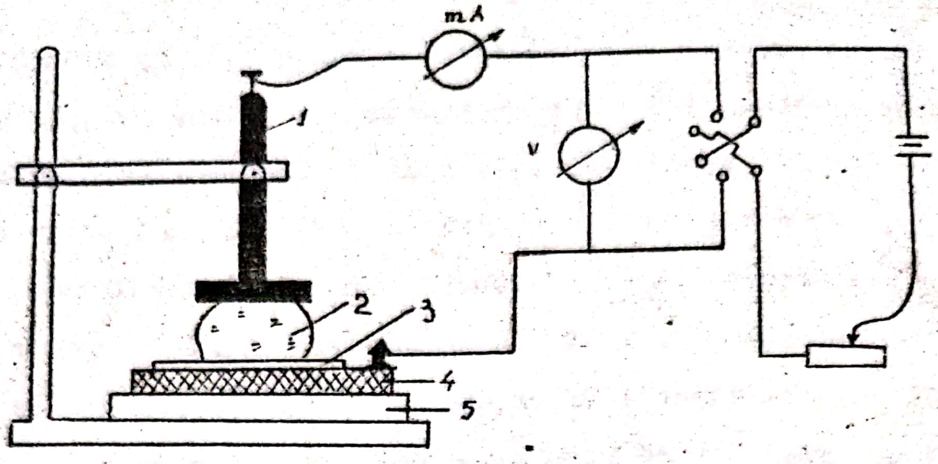


Fig.3.109. Schema montajului folosit în analiza electrografică: 1 - anod; 2 - proba; 3 - hîrtie de filtru,cu electrolit; 4-catod de aluminiu; 5 - bloc izolant.

Prin închiderea circuitului electric, alimentat de o sursă de curent continuu, proba devine anod şi se dizolvă parţial. Ionii rezultaţi din solvirea anodică, se deplasează spre catod, prin hîrtia de filtru. Dacă hîrtia de filtru folosită este o hîrtie specială, îmbibată cu gelatină, ionii sînt localizaţi şi după tratarea cu reactiv adecvat se obţin amprente corespunzătoare naturii chimice a suprafeţei cercetate.

Pentru solvirea probei se trece un curent de cîţiva mA, timp de cîteva secunde. Prin standardizarea factorilor de care depinde analiza electrografică - presiunea probei pe catod,tensiunea aplicată, timpul de electroliză , natura electrolitului din hîrtie, condiţiile de obţinere a culorii - şi prin folosirea unor probe etalon, se pot obţine şi rezultate semicantitative.

Analiza electrografică are o serie de avantaje:evită distrugerea probei; prezintă posibilitatea dizolvării selective a ionilor; reduce foarte mult timpul de electroliză.

Datorită faptului că proba de cercetat se distruge foarte puţin, analiza electrografică se foloseşte la examinarea obiectelor de artă, a monedelor vechi, a descoperirilor metalice arheologice.

In general, analiza electrografică se aplică la analiza calitativă chimică şi structurală a metalelor, aliajelor şi acoperirilor metalice , la studiul mineralelor, analiza unor materiale biologice.

3.6. Metoda polarografică de analiză

3.6.1. Definiţie. Tehnici de lucru în polarografie.

Metoda polarografică de analiză, în forma sa clasică, iniţiată de J.Heyrowsky, în anul 1922, se bazează pe interpretarea curbelor curent-tensiune, obţinute cu ajutorul electrodului picător de mercur, sub acţiunea unui potenţial ce variază uniform, în soluţie neagitată.

Mai tîrziu, pe lîngă electrodul picător de mercur, s-au folosit, în acelaşi scop, şi alte tipuri de electrozi (electrozi solizi staţionari, rotativi, vibratori etc.), precum şi alte forme de excitaţie (diferite funcţii de tensiune sau de curent). Ca urmare, au fost elaborate o serie de noi tehnici de lucru în polarografie ca: polarografie diferenţială, polarografie derivată, polarografie de amalgam, polarografie cu impulsuri, polarografie oscilografică, polarografie cu curent alternativ.

De asemenea, iniţial, polarografia s-a aplicat la studiul soluţiilor apoase. Ulterior s-a aplicat şi la studiul soluţiilor neapoase sau parţial apoase şi la studiul topiturilor.

Ea poate fi folosită, atît ca instrument analitic, cît şi ca instrument de cercetare. Datorită posibilităţilor mari pe care le oferă această metodă pentru soluţionarea diferitelor probleme electrochimice, în anul 1959, i s-a acordat lui J.Heyrovsky premiul nobél.

3.6.2. Polarografia clasică

3.6.2.1. Noţiuni de bază. Aparatură

In polarografia clasică electrodul polarizabil este electrodul picător de mercur, iar electrodul nepolarizabil, poate fi mercurul de pe fundul celulei polarografice sau electrodul de

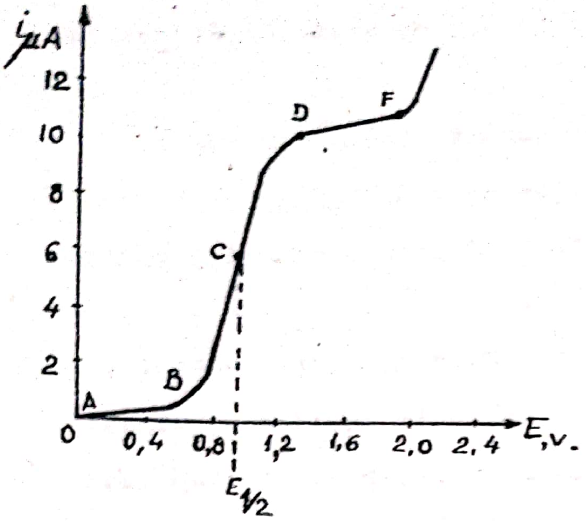


Fig.3.110. Curba polarografica a soluţiei de $ZnSO_4$ 0,001 M, în KCl 0,1 M (Forma generală a unei polarograme).

calomel saturat. La aceşti electrozi se aplică o tensiune care creşte în mod uniform şi curentul de electroliză se reprezintă în funcţie de tensiunea aplicată, manual sau automat, obţinîndu-se curba curent-tensiune, denumită polarogramă.

<u>Caracteristicile curbei polarografice</u>. In fig.3.110 este reprezentată curba polarografică a unei soluţii de $ZnSO_4$ 0,001 M, care conţine KCl 0,1 M, în absenţa oxigenului, obţinută manual.

Porţiunea AB reprezintă curentul rezidual, i_r, format din curentul de încărcare a picăturii de mercur (formarea stratului dublu electric la interfaţa mercur-soluţie), denumit curent de capacitate sau de condensator (curent nefaradaic), şi din curentul faradaic i_f, foarte slab, cauzat de reducerea unor urme de substanţe aflate în soluţie, care au potenţiale de reducere mai pozitive. Curentul rezidual este de ordinul a 10^{-7}A şi se observă numai la sensibilităţi mari ale galvanometrului.

Punctul B marchează tensiunea la care începe procesul catodic şi curentul creşte repede cu tensiunea aplicată. Porţiunea BD, poartă numele de treaptă polarografică. Ea are un punct de inflexiune C, care corespunde potenţialului jumătăţii din înălţimea treptei, denumit potenţial de semiundă, $E_{1/2}$, ce caracterizează, din punct de vedere calitativ, substanţa electroactivă. Inălţimea treptei polarografice, în anumite condiţii de

lucru, este proporţională cu concentraţia speciei electroactive, stînd la baza analizei cantitative.

Porţiunea DF poartă numele de curent limită. Acesta este determinat de viteza cu care ionii, ce se reduc, ajung la electrod. Aceşti ioni pot ajunge la electrod prin convecţie, migraţie şi difuziune.

Convecţia apare, în general, datorită agitării mecanice, sau dacă temperatura sau densitatea soluţiie nu sînt aceleaşi în toată masa soluţiei. Migrarea este deplasarea, în cîmp electric, a particulelor care au sarcini electrice (ioni). Difuzia apare în cazul în care în soluţie există diferenţe de concentraţie.

In polarografie, convecţia nu are loc, întrucît soluţia nu este agitată în timpul electrolizei, iar migrarea e eliminată prin adăugarea unui exces de electrolit indiferent ai cărui ioni transportă întreaga cantitate de curent prin soluţie. Ca urmare, în polarografie ionii speciei electroactive ajung la electrod numai prin difuziune, din care cauză, curentul poartă numele de curent de difuziune.

<u>Schema circuitului polarografic</u>. Curbele i-E (polarogramele) pot fi construite manual, punct cu punct, cu ajutorul montajului din fig.3.111. Prin deplasarea cursorului C pe firul potenţiometric AB, de la stînga la dreapta, tensiunea aplicată la cei doi electrozi creşte treptat pînă la tensiunea constantă, dintre punctele A şi B (în punctul B). Intensitatea curentului ce traversează celula polarografică este indicată de galvanometrul G, iar tensiunea aplicată, în fiecare moment la cei doi electrozi, de voltmetrul V.

Obţinerea manuală a polarogramelor lungeşte mult timpul determinărilor. De aceea, pentru scurtarea timpului de efectuare

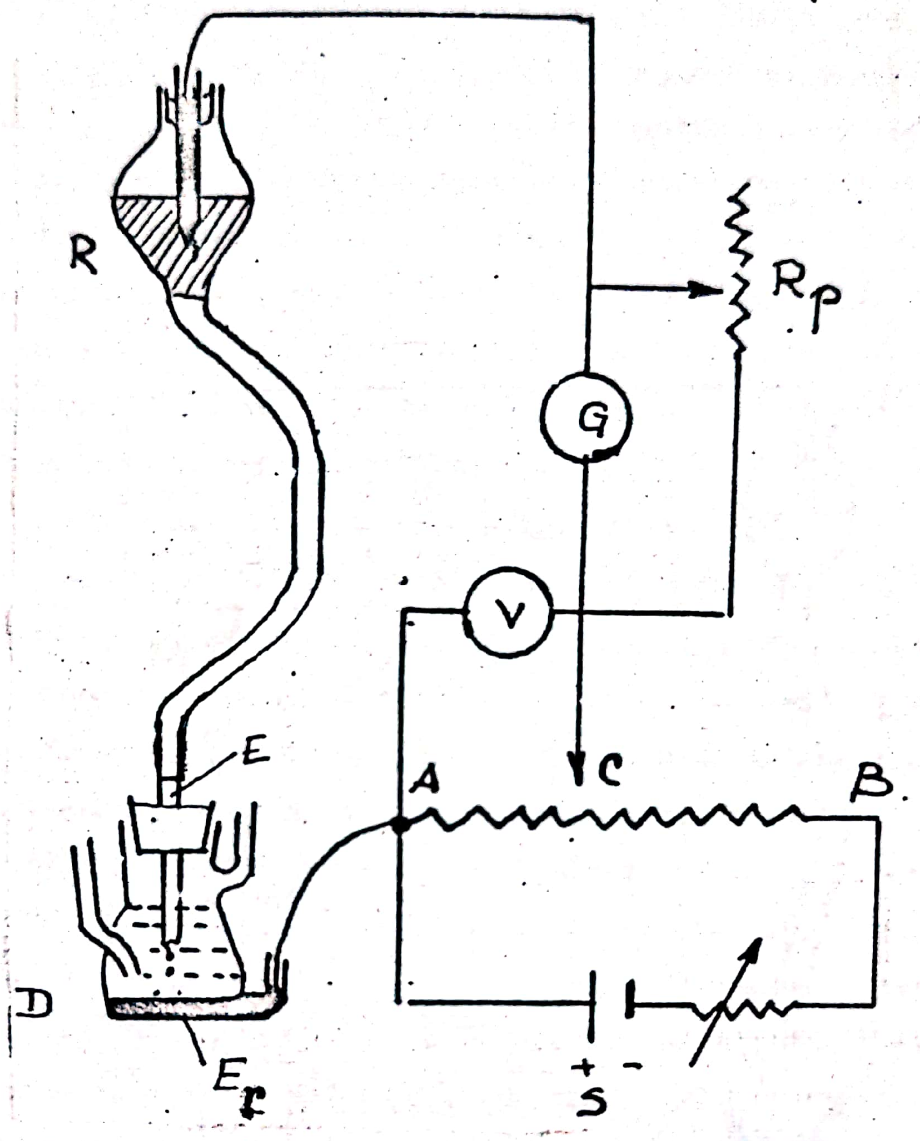


Fig.3.111. Schema simplă a circuitului polarografic:
S - sursa de curent; AB - fir potențiometric; C - cursor;
G - galvanometru; V - voltmetru; R_p - rezistență, în paralel, pentru reducerea sensibilității galvanometrului;
R - rezervor cu mercur; D - celulă polarografică, tip Heyrovsky;
E - electrodul picător de mercur; E_r - electrodul de referință.

a analizelor, Heyrevsky şi Shikata, în 1925, au construit primul aparat automat pentru înregistrarea polarogramelor, pe care l-au denumit polarograf. Schema de principiu a unui polarograf cu înregistrare fotografică este redată în fig.3.112 (schema polarografului V-301.b).

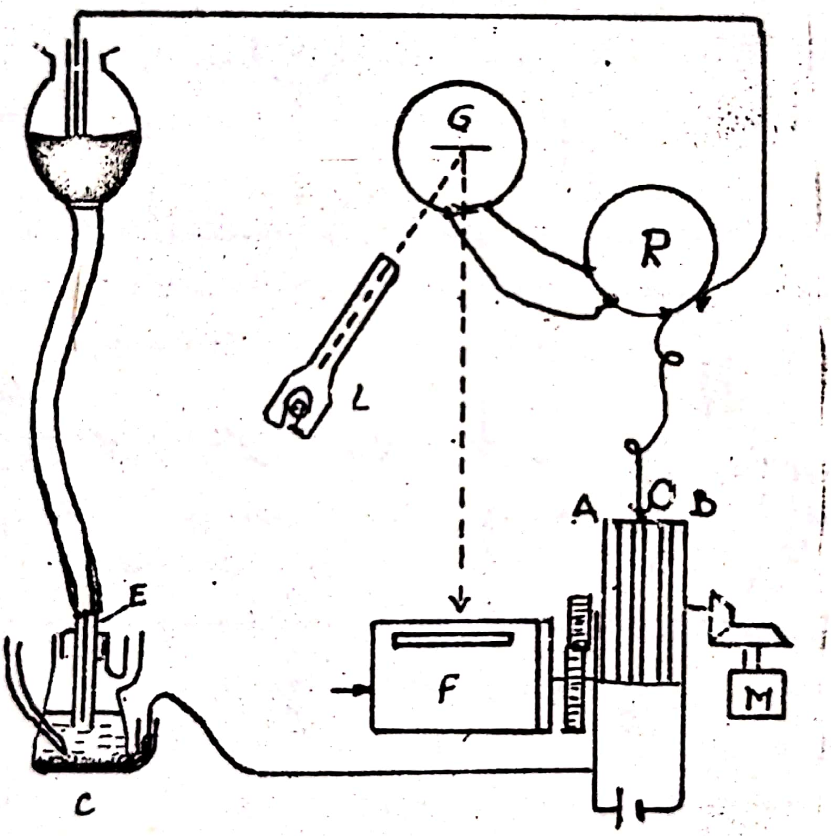


Fig.3.112. Schema de principiu a unui polarograf cu înregistrare fotografică: AB - tambur potenţiometric; F - casetă fotografică; G-galvanometru; R-şuntul galvanometrului; L - lampa galvanometrului; M - motorul aparatului.

Aparatul este compus dintr-un tambur potenţiometric, AB, confecţionat dintr-un material izolant, pe care este înfăşurat în helice, un fir calibrat, pe care se deplasează cursorul C. Tamburul este acţionat de motorul M, astfel că odată cu rotirea lui, cursorul se deplasează de-a lungul firului întocmai ca pe filetul unui şurub. De acelaşi motor este acţionat şi tamburul interior al casetei fotografice, F, a cărui mişcare este sincronizată cu a tamburului potenţiometric, printr-un sistem de roţi dinţate. In timp ce caseta fotografică se roteşte o singură dată, tamburul potenţiometric se roteşte de 10 ori.

Prin rotirea tamburului potenţiometric, se aplică la electrodul picător de mercur, în mod progresiv şi continuu, o tensiune ce creşte în valori negative de la 0-2 sau la 4 volţi.

Oglinda galvanometrului, ale cărei oscilaţii indică intensitatea curentului, reflectă raza luminoasă de la lampa de proiecţie, L, pe caseta fotografică, unde pătrunde printr-o fantă şi impresionează hîrtia fotografică. Mişcarea oglinzii înscrie pe hîrtia fotografică, prin spotul luminos, variaţia curentului în funcţie de tensiunea aplicată. La fiecare turaţie a tamburului, se aprinde un bec, care trasează cîte o dungă pe hîrtia fotografică. Aceste dungi, trasate din 200 în 200 mV, indică tensiunile aplicate celulei polarografice.

După developare, pe hîrtia fotografică, se observă polarograma soluţiei analizate, care în cazul electrodului picător de mercur, are forma redată în fig.3.113, pentru o soluţie de $CdCl_2$, în prezenţă de KCl 0,1 N. Oscilaţiile care apar pe polarogramă se datoresc desprinderii picăturilor de mercur. Există polarografe la care curba polarografică se obţine automat, pe o hîrtie specială cu ajutorul unei peniţe (polarograful LP-60).

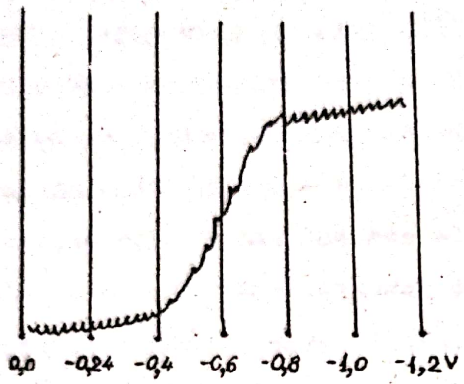


Fig.3.113.
Curba polarografică a unei soluţii de $CdCl_2$, obţinută automat pe hîrtie fotografică.

Electrodul picător de mercur. Electrodul picător de mercur este confecţionat dintr-o capilară de sticlă cu diametrul de 0,05-0,08 mm prin care se scurge mercurul dintr-un rezervor, prin intermediul unui tub de cauciuc sau de material plastic, formînd picături uniforme, la intervale egale. Inălţimea rezervorului de mercur se stabileşte în aşa fel încît picăturile să cadă la intervale de 2-5 secunde.

Electrodul picător de mercur se caracterizează prin doi parametri: viteza de scurgere a mercurului m, adică cantitatea de mercur ce părăseşte capilara, în unitatea de timp, mg/sec, şi timpul de picurare, t_1, adică timpul dintre începutul formării picăturii şi căderii ei. Viteza de scurgere medie este dată de relaţia:

$$m = \frac{\rho V}{t_1} = \frac{\pi r^4 \rho P}{8 l \eta} \qquad (3.127)$$

unde:

P - reprezintă presiunea efectivă la capătul capilarei;
V - volumul unei picături;
l - lungimea capilarei;
ρ - densitatea mercurului;
η - coeficientul de viscozitate al lichidului.

Se observă că ea este determinată de raza şi lungimea capilarei şi este proporţională cu presiunea efectivă la capătul capilarei. Fiecare picătură se desprinde de capilară în momentul în care greutatea ei învinge forţa cu care este menţinută la orificiul capilarei.

In momentul căderii picăturii este valabilă relaţia:

$$m\, t_1 g = 2\pi r \sigma$$

de unde

$$m\, t_1 = \frac{2\pi r \sigma}{g} \qquad (3.128)$$

în care:

σ - tensiunea superficială a mercurului;

g - acceleraţia gravitaţională.

Deci, pentru o capilară dată, greutatea picăturii (mt_1) depinde de tensiunea superficială a mercurului, care, la rîndul ei, variază cu potenţialul electrodului, după o curbă redată în fig.3.114, denumită curbă electrocapilară a mercurului.

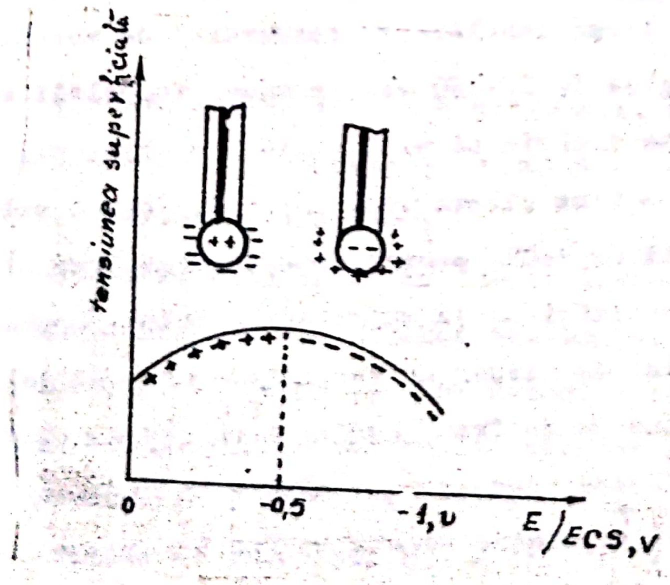


Fig.3.114. Curba electrocapilară.

Se observă că în absența unei tensiuni aplicate din exterior, suprafața mercurului, într-o soluție a unei sări de mercur, este încărcată pozitiv, producînd o scădere a tensiunii superficiale. Prin polarizare catodică a mercurului, sarcina pozitivă a acestuia scade, iar tensiunea superficială crește pînă la o valoare maximă, corespunzătoare mercurului neîncărcat, la -0,56 V/ECS . Acest maxim poartă numele de maxim electrocapilar, iar potențialul de -0,56 V, căruia îi corespunde cea mai mare tensiune superficială, poartă numele de potențial de zero sau zero electrocapilar. La mărirea ulterioară a polarizării catodice, suprafața mercurului se încarcă negativ și tensiunea superficială din nou scade. Astfel, suprafața picăturii de mercur este încărcată pozitiv pînă la potențialul de -0,56 V și negativ, la potențiale mai negative de -0,56 V.

Pentru o soluție dată și un potențial dat al electrodului, greutatea picăturii este constantă și independentă de înălțimea coloanei de mercur.

In practică se aleg capilare care au o viteză de scurgere de aproximativ 1,5-4,0 mg/sec.

Tubul cu care se leagă capilara de rezervorul de mercur, trebuie să aibe o lungime de 80-100 cm. In cazul folosirii unui tub din cauciuc, acesta trebuie să aibă pereții subțiri și înainte de folosire, se ține cîteva ore, la cald, într-o soluție relativ concentrată de NaOH, pentru îndepărtarea urmelor de sulf și a altor impurități de la suprafața tubului. Legătura electrică a rezervorului de mercur se realizează cu ajutorul unui fir de platină sau de Wolfram sudat la un tub de sticlă (fig.3.112). Pentru a ușura ajustarea și măsurarea coloanei de mercur se poate folosi instalația redată în fig.3.115.

Avantajele electrodului picător de mercur. Electrodul pi-

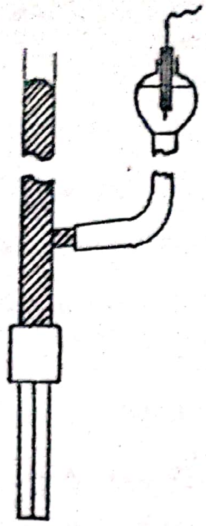


Fig.3.115. Celeană de mercur gradată.

cător de mercur are următoarele avantaje:

- avînd o suprafață mică se polarizează ușor;

- permite obținerea unor rezultate reproductibile, deoarece picurarea regulată a mercurului asigură desfășurarea proceselor electrochimice pe o suprafață mereu reînnoită, neinfluențată de polarizarea anterioară; tot din cauza reînnoirii suprafeței, curentul de electroliză este independent de durata electrolizei, pentru $t > t_1$;

- curentul de electroliză, fiind foarte slab, de ordinul μA, cantitatea de substanță care se transformă este neînsemnată; ca urmare, determinarea poate fi realizată de mai multe ori, cu aceeași soluție, obținîndu-se rezultate perfect reproductibile;

- din cauza dimensiunilor mici, electrodul picător de mercur permite să se lucreze cu volume foarte mici (0,01-0,050 ml);

- supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur face posibilă exploatarea potențialelor negative, fără interferența descărcării ionilor de hidrogen;

- mercurul este suficient de indiferent din punct de vedere chimic față de majoritatea substanțelor, asigurînd decurgerea nestînjenită a proceselor catodice sau anodice pe suprafața sa; cu ajutorul electrodului picător de mercur pot fi studiate procesele de electrod care se petrec în soluție apoasă în intervalul de potențial de la +0,4 V la -2,6 V, față de electrodul normal de calomel;

la potențiale mai pozitive de +0,4 V are loc solvirea ano-

dică a mercurului, iar la potențiale mai negative de -2,6 V, are loc descompunerea apei.

Dezavantajul electrodului picător de mercur este acela că, datorită picurării, graficul variației curentului de electroliză în funcție de tensiunea aplicată, înregistrată automat, nu este o linie dreaptă, ci o succesiune de oscilații simetrice față de aceasta (fig.3.113).

De aceea, unii cercetători au încercat să înlăture acest neajuns al electrodului picător de mercur, producînd o desprindere forțată și mai rapidă a picăturilor. In acest scop merită atenție electrodul cu desprindere forțată a picăturii, propus de E.M.Scobeț și N.S.Kavetski (fig.3.116,a).

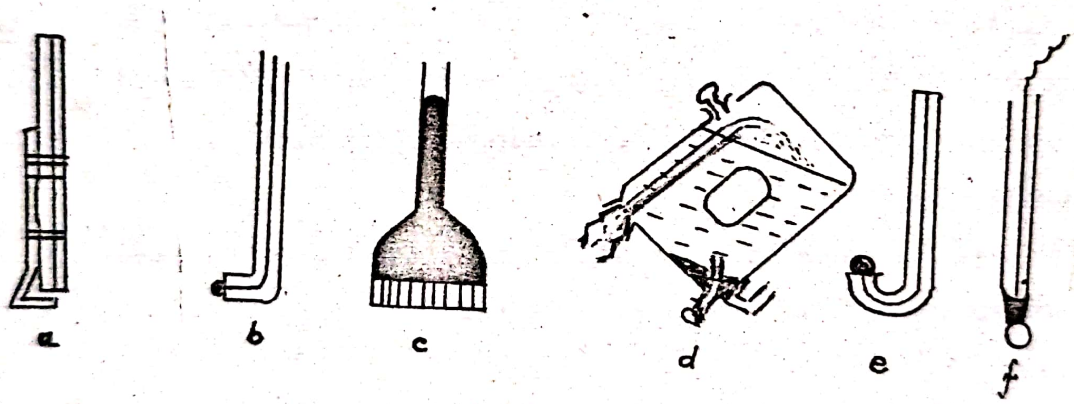


Fig.3.116. Diferite tipuri de electrozi de mercur.

Vergeaua pentru desprinderea picăturii este din sticlă, avînd un diametru de aproximativ 1 mm. Ea se poate prinde la capilară cu ajutorul unor inele de cauciuc, prin lipire, cu un amestec adecvat, sau prin sudare la flacără.

Distanța dintre ramura orizontală și capătul capilarei se determină prin tatonare, observînd ca treapta obținută să aibă înălțimea cît mai mare și în același timp să nu prezinte și oscilații, cunoscînd că timpul de picurare este cu

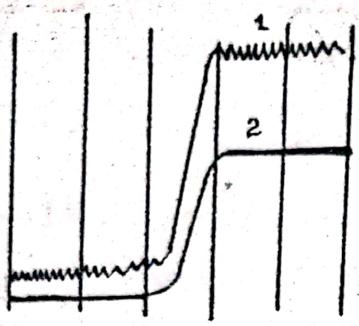


Fig.3.117. Curbele polarografice ale aceleiaşi soluţii obţinute cu electrod picător obişnuit(1) şi cu electrod cu desprindere forţată a picăturii (2).

atît mai mic, cu cît şi această distanţă este mai mică. Acest tip de electrod are dezavantajul, că din cauza rapidităţii picurării, înălţimea treptei polarografice este mai mică decît a uneia obţinute cu un electrod cu picurare normală (fig.3.117) ceea ce se poate compensa prin mărirea sensibilităţii galvanometrului. Oscilaţii mici pe curba polarografică se pot obţine şi cu un electrod propus de Smoler (fig. 3.116,b). Pentru mărirea sensibilităţii determinărilor s-au confecţionat, de asemenea, electrozi speciali: electrodul cu mai multe capilare (fig.3.116,c), electrodul cu jet de mercur (fig.3.116,d) electrodul cu picătură suspendată (staţionară) (fig.3.116,e şi f) care, de obicei, se foloseşte pentru analiza prin redizolvare electrolitică (stripping analysis).

Tot pentru mărirea sensibilităţii determinărilor se utilizează diferite tipuri de electrozi solizi filiformi de platină,staţionari şi rotativi, electrodul sub formă de disc rotativ ş.a. Tehnica de lucru, în care se folosesc electrozi solizi, unii autori o denumesc voltametrie.

<u>Electrodul de referinţă</u> al celulei polarografice este un electrod nepolarizabil. La determinări analitice curente, rolul electrodului nepolarizabil îl poate îndeplini mercurul de pe fundul celulei polarografice. In acest caz potenţialul acestui electrod depinde de natura şi concentraţia anionilor din solu-

ţie. Acest electrod este mai puţin preferat, întrucît rezultatele diferiţilor autori sînt greu comparabile în ceea ce priveşte $E_{1/2}$.

La determinări de mare precizie se folosesc electrozi de referinţă de specia doua (de calomel, clorură de argint), separaţi de celula polarografică, printr-un perete poros sau printr-o punte de sare.

Polarogramele, fiind curbe i-E ale proceselor de electrod, poziţia lor faţă de axa potenţialelor depinde de potenţialul electrodului de referinţă. De obicei în polarografie, potenţialele măsurate se raportează faţă de potenţialul electrodului de calomel saturat (ESC).

<u>Polarizarea şi depolarizarea electrodului picător de mercur</u>

Electrodul picător de mercur, avînd suprafaţa foarte mică (0,01 cm^2), în comparaţie cu suprafaţa electrodului de referinţă, de exemplu, mercur pe fundul vasului (cîţiva cm^2), se polarizează foarte uşor, schimbîndu-şi potenţialul în funcţie de tensiunea aplicată din exterior, în timp ce potenţialul electrodului de referinţă rămîne constant.

Polarizarea de electrod este dată de relaţia:

$$E_p = E_a - E_c = U - iR \qquad (3.128)$$

unde:

U - tensiunea aplicată din exterior;

E_a - potenţialul anodului (mercur pe fundul vasului);

E_c - potenţialul catodului (electrodul picător de mercur);

iR - căderea de tensiune pe rezistenţa soluţiei.

In condiţiile analizei polarografice, R este de ordinul a 1000 Ω, din cauza excesului de electrolit indiferent, iar i este de ordinul a 10^{-6}A, din cauza concentraţiei mici a ionu-

lui, care se reduce la catod, încît produsul iR poate fi neglijat, şi ecuaţia (3.128) devine:

$$E_p = E_a - E_c = U \qquad (3.129)$$

Cum E_a este constant, poate fi considerat nul, încît relaţia (3.129) ia forma:

$$U = -E_c \qquad (3.130)$$

Această expresie arată că tensiunea aplicată la cei doi electrozi se manifestă numai la electrodul picător de mercur, imprimîndu-i un potenţial egal cu tensiunea aplicată, dar de semn contrar.

Potrivit relaţiei (3.130), curbele polarografice reprezintă, în acelaşi timp, variaţia curentului în funcţie de potenţialul electrodului de mercur.

Dacă în locul mercurului de pe fundul vasului polarografic se foloseşte un alt electrod de referinţă, curbele polarografice au aceeaşi alură, dar sînt deplasate pe axa potenţialelor cu o valoare egală cu diferenţa potenţialelor celor doi electrozi nepolarizabili.

Deci, aspectul curbei polarografice nu depinde de potenţialul electrodului nepolarizabil; în schimb, depinde de polarizarea electrodului picător de mercur (electrodul polarizabil), care la rîndul ei, depinde de compoziţia soluţiei. Astfel, dacă soluţia conţine numai electrolitul indiferent, de exemplu, KCl 1 N, se obţine curba (1 din fig.3.118), iar dacă soluţia mai conţine unul din ionii: Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, se obţine curba (2 fig.3.118). In primul caz, polarizarea electrodului picător de mercur creşte cu tensiunea aplicată pînă la tensiunea corespunzătoare potenţialului de descărcare al ionilor de potasiu (1,86 V), iar în al doilea caz, prima polarizare a electrodului

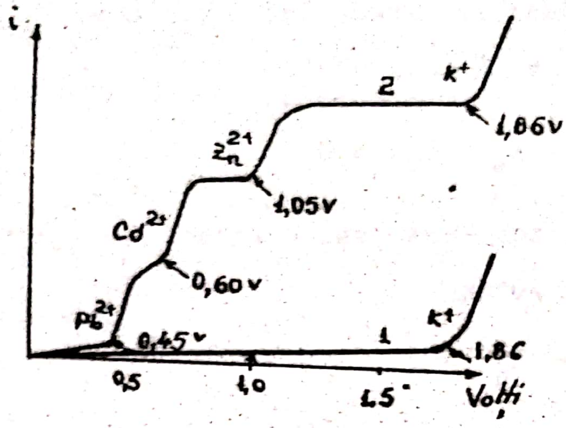


Fig.3.118. Curbe ale variaţiei curentului cu tensiunea aplicată:
- curba 1 - KCl N
- curba 2 - KCl + urme de PB^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}.

de mercur are loc pînă la tensiunea corespunzătoare pottenţialului de reducere al ionilor de plumb (-0,45 V), apoi după fiecare creştere a curentului are loc o nouă polarizare (părţile orizontale) cauzată de epuizarea ionilor din imediata vecinătate a electrodului picător, ceea ce înseamnă că s-a atins polarizarea de concentraţie.

Din ecuaţia (E_p = U - iR) reiese că fiecare proces, care are loc la electrodul picător de mercur, cu acceptare sau cedare de electroni, ceea ce se manifestă prin trecerea curentului prin soluţie, micşorează valoarea polarizării. Acest fenomen poartă numele de depolarizare a electrodului picător de mercur, iar substanţele care îl cauzează - depolarizanţi.

Astfel, în cazul curbei 1 - fig.3.118, depolarizantul îl formează ionii de potasiu, care prin descărcare pe electrodul picător de mercur, cauzează trecerea curentului prin soluţie, iar în cazul curbei 2 - fig.3.118, depolarizanţii sînt ionii de Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} şi respectiv, ionii de K^{+}.

Raportul $\frac{E_p}{U}$ poartă numele de grad de polarizare. Cînd acest raport va fi egal cu unitatea, va avea loc o polarizare integrală (100%). Gradul de depolarizare este definit prin raportul $\frac{iR}{U}$.

Impărţind ecuaţia (3.128) prin U, se obţine:

$$\frac{E_p}{U} + \frac{iR}{U} = 1 \qquad (3.131)$$

din care rezultă că depolarizarea creşte în detrimentul polarizării şi invers.

Celule polarografice. Celulele polarografice pot avéa diferite forme, în funcţie de condiţiile particulare de lucru. Cea mai simplă constă dintr-un pahar mic, cu mercur pe fundul lui, în care este imersat un conductor cu contact de platină, introdus într-un tub subţire de sticlă cu mercur (fig.3.119,a).

Deoarece prezenţa oxigenului jenează majoritatea determinărilor, el este eliminat, fie cu sulfit, fie prin barbotarea unui gaz inert (N_2, H_2, uneori CO_2), folosind celule polarografice, construite special în acest scop (fig.3.119,b,c,d,f).

Pentru microanalize se folosesc celulele de h, i, j din fig.3.119. Dacă este necesar să se îndepărteze aerul din soluţia de analizat, se folosesc capilare trase la flacără.

Pentru analize care trebuie făcute la o anumită temperatură se foloseşte celula K (fig.3.119).

Soluţia de bază în polarografie. Determinările polarografice se efectuează într-o soluţie cu o anumită compoziţie denumită soluţie de bază, căreia i se adaugă substanţa de dozat.

Soluţia de bază, de obicei, conţine un electrolit indiferent, adică un electrolit ai cărui ioni nu sînt activi electrochimic , în domeniul de potenţial în care se studiază soluţia

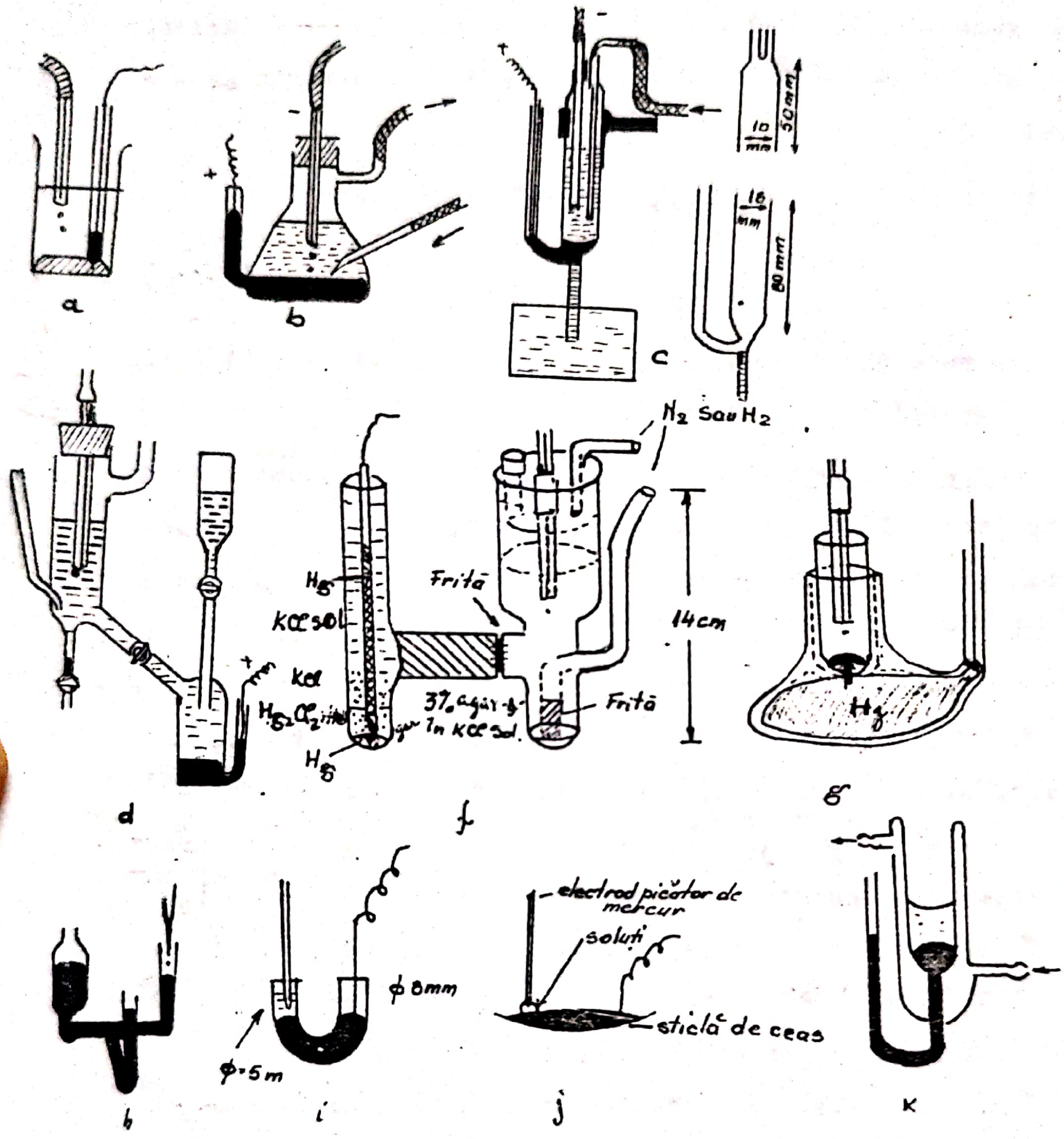


Fig.3.119. Celule polarografice:
a - un pahar simplu; b - tip Heyrovsky; c - tip Novak; d - cu electrod de referință separat - tip Kalousek; f - în formă de H; g - tip Spalenka; h - i și j - pentru microanaliză.

de analizat. Concentrația electrolitului indiferent este cel puțin de 50 ori mai mare decît concentrația substanței de dozat. Drept electrolit indiferent se folosesc diferite săruri, de obicei ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, acizi sau baze. Uneori ca electrolit indiferent poate servi componentul de bază al probei analizate. De exemplu, cadmiul și plumbul, care se găsesc sub formă de impurități în zinc, se pot determina direct în soluția probei analizate. Acest lucru este posibil, deoarece, în primul rînd, potențialul de reducere al zincului este mai negativ decît potențialul impurităților, care se determină și în al doilea rînd, concentrația ionilor de zinc este considerabil mai mare decît concentrația ionilor de cadmiu și plumb.

Soluția de bază mai poate conține complexanți, substanțe care stabilizează pH-ul la o anumită valoare, precum și substanțe tensioactive.

Funcțiile soluției de bază. Soluția de bază are următoarele funcții:

- asigură soluției cercetate o conductibilitate electrică potrivită;
- elimină transportul substanței electroactive prin migrare, asigurînd astfel ca aceasta să ajungă la electrodul polarizabil numai prin difuziune;
- separă undele speciilor electroactive care au potențiale de reducere identice sau foarte apropiate.

La analiza substanțelor anorganice, aceasta se realizează prin alegerea potrivită a complexanților, iar în cazul substanțelor organice, prin variația pH-ului; ionii jenanți pot fi mascați, de asemenea, prin complexare;

- determină domeniul de potențiale utilizabile:

anionul electrolitului indiferent determină potențialul de dizolvare al mercurului, ceea ce limitează curba polarografi-

că spre potențiale pozitive, iar cationul limitează domeniul potențialelor negative, prin concentrația sa mare; în fig.3.120 se poate vedea domeniul de potențiale utilizabile cu electrodul picător de mercur în diferite soluții de bază;

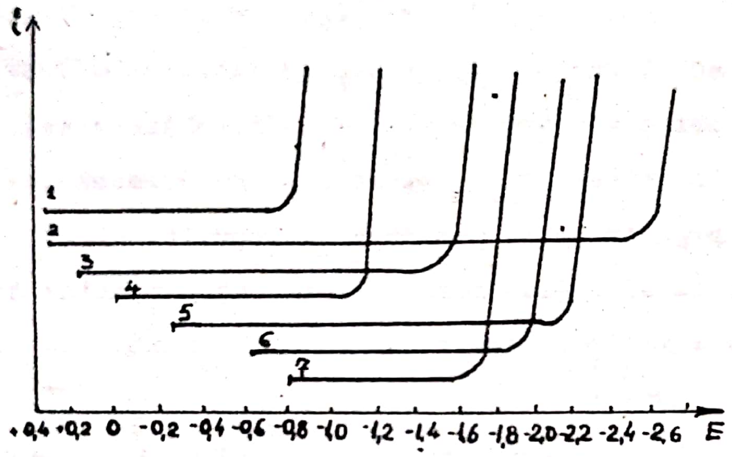


Fig.3.120. Domeniul de potențiale utilizabile cu electrodul picător de mercur în diferite soluții de bază:

1 - $Zn(ClO_4)_2$; 2 - $N(CH_3)_4NO_3$; 3 - $Al_2(SO_4)_3$; 4 - HCl;
5 - $Ca(OH)_2$; 6 - KCN; 7 - $(NH_4)_2S$.

- conținînd substanțe capilar-active sau coloizi, suprimă maximele polarografice;
- determină o vîscozitate potrivită a soluției necesară asigurării difuziunii uniforme a substanței și a formării uniforme a picăturilor de mercur.

Elaborarea unei metode polarografice noi constă tocmai în găsirea și experimentarea unei soluții de bază adecvate.

3.6.2.2. Curentul de difuziune. Ecuația lui Ilkovič.

Ecuația dependenței curentului de difuziune limită, de

parametrii capilarei şi de concentraţia depolarizantului, a fost dedusă, pentru prima dată de către Ilkövič, în anul 1934, din care cauză îi poartă şi numele.

La deducerea ecuaţiei, Ilkovič, a plecat de la ipoteza că electrodul picător de mercur se comportă ca un electrod solid fix cu suprafaţă plană. De aceea el a extinse ecuaţia curentului de difuziune stabilită pentru electrodul cu suprafaţă plană:

$$i_d = n\,FDS \frac{C}{\sqrt{\pi Dt}} \qquad (3.132)$$

unde:

i_d - intensitatea curentului de difuziune, la timpul t al electrodului cu suprafaţă stabilă, în cursul difuziunii liniare;

S - suprafaţa electrodului;

D - coeficientul de difuziune;

C - concentraţia depolarizantului;

$\sqrt{\pi Dt}$ - grosimea stratului de difuziune,

la condiţiile electrodului picător de mercur, care se caracterizează prin:

- electrodul este sferic;

- suprafaţa acestuia se modifică în timp, fapt ce conduce la scăderea stratului de difuziune. Introducînd corecţiile corespunzătoare acestor caracteristici ale electrodului picător de mercur, Ilkovič, a dedus, printr-un calcul destul de complicat, ecuaţia curentului de difuziune instantaneu pentru acest electrod:

$$i_d = n\,FDS \frac{C}{\sqrt{3/7\,\pi Dt}} \qquad (3.133)$$

în care S - reprezintă suprafaţa electrodului picător de mercur, care se modifică în timp. Se observă că în cazul acestui electrod, grosimea stratului de difuziune este micşorată cu 3/7.

sub influenţa creşterii picăturii. Considerînd viteza de scurgere a mercurului constantă, masa acestuia în timpul t va fi:

$$m_t = \frac{4}{3} \pi r^3 \, 13{,}6 \qquad (3.134)$$

unde r - este raza picăturii, iar 13,6 reprezintă densitatea mercurului.

Suprafaţa picăturii, fiind dată de relaţia:

$$S = 4 \pi r^2 \qquad (3.135)$$

se obţine $S = 4 \pi \left(\frac{3\, m_t}{13{,}6 \cdot 4} \right)^{2/3} = 0{,}85\, m^{2/3} t^{2/3}$ (3.136)

Dacă pentru suprafaţa electrodului picător se introduce expresia (3.136) şi toate constantele numerice se unesc într-una singură, se obţine ecuaţia finală a lui Ilkovič pentru curentul instantaneu (fig.3.121):

$$i_d = 0{,}732 \cdot n\, F D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, C \qquad (3.137)$$

unde i_d - intensitatea curentului de difuziune instantaneu, în momentul, t, de formare a picăturii, în A ;

n - numărul de electroni participanţi la procesul electrochimic;

F - numărul lui Faraday (96.500 coulombi);

D - coeficientul de difuziune, $cm^2 \cdot s^{-1}$;

C - concentraţia depolarizantului în soluţie (mol/l).

In polarografie, de obicei, C se exprimă în milimoli/l, iar viteza de scurgere a mercurului în mg/s. Inlocuind aceste unităţi, precum şi valoarea numerică a constantei lui Faraday, se obţine curentul în μA:

$$i_d = 706\, n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, C \qquad (3.138)$$

In fig.3.121 este redată variaţia curentului de difuziune

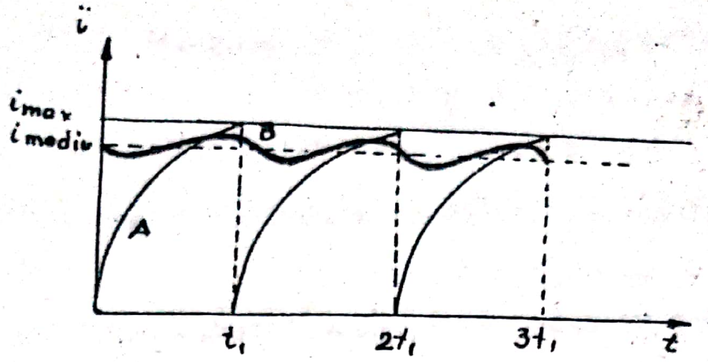


Fig.3.121. Variaţia în timp, a curentului instantaneu şi a celui mediu indicat de galvanometru:

A - curentul instantaneu; B - curentul măsurat de galvanometru; t_1 - timpul de formare a unei picături.

instantaneu, în funcţie de timpul formării picăturii.

Se observă că curentul creşte după o funcţie parabolică $i = k\ t^{1/6}$, pînă la o valoare maximă care este atinsă cu puţin timp înainte de desprinderea picăturii şi apoi scade odată cu căderea picăturii.

Se obţine un curent maxim, dacă t este egal cu timpul de formare a picăturii, t_1:

$$i_{d\ max} = 706\ n\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ C \qquad (3.139)$$

De obicei, galvanometrele nu dau posibilitatea să se observe variaţia maximă a curentului. De aceea, în polarografia obişnuită, prin utilizarea unor galvanometre cu perioada de oscilaţie mai lungă (4-8 s) se măsoară, doar, oscilaţii mici, în jurul curentului mediu (fig.3.121). Valoarea acestui curent mediu de difuziune este dată de relaţia:

$$\overline{i_d} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i_d\ dt \qquad (3.140)$$

şi este egal cu:

$$\overline{i_d} = 607\ n\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ C \quad , \mu A \qquad (3.141)$$

Comparînd $i_{d\ max}$ cu $\bar{i}_d$, se observă că

$$\bar{i}_d = \frac{6}{7}\ i_{d\ max} \qquad (3.142)$$

Ecuația (3.141) este ecuația de bază a polarografiei, cunoscută sub numele de ecuația lui Ilkovič.

In unele manuale (URSS, Cehoslovacia etc.) ecuația lui Ilkovič se folosește sub forma:

$$\bar{i}_d = 605\ n\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ C \qquad (3.143)$$

De asemenea, în loc de $\bar{i}_d$, se folosește i_d, reprezentînd curentul de difuziune limită medie.

Deducerea ecuației lui Ilkovič a fost efectuată ulterior și de alți cercetători (vezi monografia lui Heyrovsky și Kuta).

Din ecuația lui Ilkovič reiese că, menținînd constante condițiile de lucru, există o proporționalitate directă între valoarea curentului de difuziune și concentrația soluției de studiat:

$$\bar{i}_d = KC \qquad (3.144)$$

unde k - se numește constanta lui Ilkovič, fiind egală cu:

$$k = 607\ n\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6} \qquad (3.145)$$

Prima parte a ecuației lui Ilkovic ($607\ nD^{1/2}$) este caracteristică depolarizantului și se numește constanta curentului de difuziune, fiind notată cu I, iar a doua parte a ecuației ($m^{2/3}\ t_1^{1/6}$) este caracteristică capilarei folosite și se numește <u>constanta capilarei</u> (caracteristica capilarei), fiind notată cu K. Deci ecuația lui Ilkovič se poate scrie și sub forma:

$$\bar{i}_d = K.I.C. \qquad (3.146)$$

Ecuația lui Ilkovič a fost bine verificată experimental

pentru un timp de picurare cuprins între 2,5 şi 8 sec. Ea este aplicabilă, destul de bine, atît sistemelor lente, cît şi sistemelor rapide, cu condiţia ca concentraţia speciei electroactive din vecinătatea electrodului polarizabil să fie egală cu zero.

Ecuaţia lui Ilkovič poate fi folosită la:

1. Determinarea concentraţiei speciei electroactive.

2. Determinarea experimentală a constantei curentului de difuziune, pe baza relaţiei:

$$I = \frac{\overline{i_d}}{m^{2/3}\, t_1^{1/6}\, C}$$

Comparînd valoarea teoretică a lui I cu cea experimentală se poate verifica exactitatea funcţionării aparatului şi a reversibilităţii procesului care decurge la electrod.

3. Determinarea coeficientului de difuziune D, (Valoarea lui D determinată polarografic este apropiată de valoarea calculată după relaţia:

$$D = \frac{\lambda_e\, RT}{F^2 \cdot n}\ cm^2 \cdot s^{-1}$$

unde λ_e - conductibilitatea echivalentă a ionului la diluţia infinită;

R - constanta gazelor;

n - valenţa ionului;

T - temperatura absolută;

F - numărul lui Faraday.

<u>Factorii care influenţează parametrii ecuaţiei lui Ilkovič</u>

1. <u>Influenţa temperaturii</u>. Temperatura influenţează asupra valorii lui D, şi t_1, din ecuaţia Ilkovič şi implicit asupra mărimii curentului de difuziune.

Coeficientul de temperatură al curentului de difuziune, este determinat, în cea mai mare parte, de coeficientul de temperatură al coeficientului de difuziune şi de coeficientul de temperatură al vitezei de scurgere a mercurului. Valoarea lui teoretică este + 1,63%, la o creştere a temperaturii cu 1°C, iar cea practică de 1,7%; de aceea pentru determinări foarte exacte se recomandă ca celula polarografică să fie termostatată, cu o precizie de ± 0,5%.

Verificarea dependenţei curentului limită de temperatură poate constitui un criteriu pentru deosebirea curentului de difuziune de alţi curenţi polarografici.

2. <u>Influenţa înălţimii coloanei de mercur</u>. Atît m şi t_1 depind de înălţimea coloanei mercurului H (măsurată de la capătul de jos al capilarei şi pînă la nivelul mercurului din rezervor)

m este direct proporţional:

$$m = a\,H$$

iar t_1 este invers proporţional cu H:

$$t_1 = \frac{b}{H}$$

Cum curentul de difuziune este direct proporţional cu $m^{2/3}t_1^{1/6}$, vom avea:

$$\bar{i}_d = K'(a.H)^{2/3}\left(\frac{b}{H}\right)^{1/6}$$

$$\bar{i}_d = K\sqrt{H} \qquad (3.147)$$

Dependenţa liniară dintre intensitatea curentului limită şi $\sqrt{H}$ constituie un important criteriu pentru identificarea curentului de difuziune. Această proprietate a curentului de difuziune constituie un criteriu de verificare experimentală a ecuaţiei lui Ilkovič.

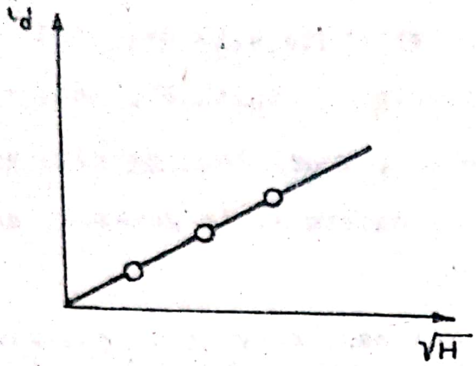


Fig.3.122. Dependenţa H curentului de difuziune de rădăcina patrată a înălţimii coloanei de mercur.

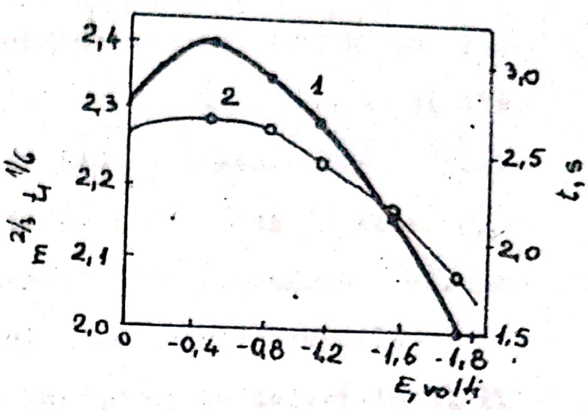


Fig.3.123. Variaţia timpului de picurare (curba 1), respectiv a produsului $m^{2/3}t_1^{1/6}$ (curba 2), în funcţie de potenţialul electrodului picător.

3. Influenţa tensiunii interfaciale mercur-soluţie. Atît viteza de scurgere, m, cît şi timpul de picurare, t_1, depind de tensiunea interfacială mercur-soluţie şi deci de potenţialul electrodului picător de mercur. Curba t_1-E este identică cu curba electrocapilară, avînd un maxim la -0,56 V (în KCl, potenţialul încărcării nule a mercurului) (fig.3.123).

Produsul $m^{2/3}$ $t^{1/6}$ variază analog cu curba electrocapilară, însă în mai mică măsură (fig.3.123, curba 2). Pînă la -1,0 V, este aproape constant, apoi descreşte. Ca urmare, curentul de difuziune va fi maxim la potenţialul încărcării nule (-0,56 V/E.C.S), iar spre valori mai negative va scădea uşor. In acest fel, valorile curentului de difuziune a doi depolarizanţi, de aceeaşi concentraţie, dar cu potenţiale de reducere diferite, vor fi diferite.

4. Influenţa vîscozităţii. Vîscozitatea crescută a soluţiei cercetate, cauzată, de obicei, de operaţia pregătirii probei iniţiale (dezagregare, adăugarea unui exces de complexant pentru mascarea unor ioni jenanţi etc.), duce la

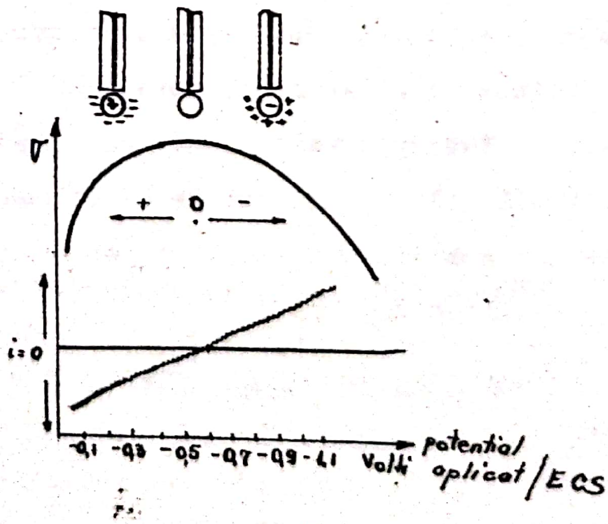
micşorarea mobilităţii ionilor studiaţi, la micşorarea coeficientului de difuziune şi deci, la micşorarea vitezei difuziunii. Ca urmare, undele polarografice obţinute sînt mai mici decît în soluţia diluată a electrolitului de bază. Din această cauză, este necesar ca soluţiile ce se compară polarografic să aibă acelaşi conţinut în electrolit indiferent. In general, se admite o diferenţă de aproximativ 10%.

Influenţa factorilor studiaţi mai sus, face ca în polarografia cantitativă să se obţină o precizie de ± 2%.

3.6.2.3. <u>Alte tipuri de curenţi polarografici</u>. <u>Curentul capacitiv</u>. Curentul capacitiv apare în urma consumului de sarcini electrice pentru încărcarea stratului dublu electric la interfaţa mercur-soluţie. Deci, acest curent este legat de existenţa stratului dublu electric, considerat de Ilkovič, ca pe plăcile unui condensator cu grosimea de ordinul diametrului atomilor. Stratul dublu electric depinde de potenţialul aplicat şi de compoziţia electrolitului de bază.

In fig.(3.124) este prezentată variaţia curentului capacitiv în funcţie de potenţialul aplicat electrodului picător de mercur, în soluţia de KCl 0,1 N.

Fig.3.124.
Formarea curentului capacitiv şi încărcarea cu sarcini electrice a electrodului picător de mercur, în funcţie de potenţialul aplicat acestuia.



Se observă că la potenţialul zero electrocapilar, curentul capacitiv este zero, întrucît la acest potenţial nu există strat dublu electric.

Curentul capacitiv creşte liniar cu înălţimea coloanei de mercur, conform relaţiei:

$$\bar{I}_c = K\,H \qquad (3.148)$$

Valoarea lui este, în general, de ordinul 10^{-7}A. La analiza soluţiilor cu concentraţii mici ale depolarizantului, cînd este necesar să se folosească sensibilităţi mari ale galvanometrului, curentul capacitiv este pus în evidenţă, denaturînd forma undei polarografice şi în unele cazuri, făcînd imposibilă măsurarea acesteia.

In fig.(3.125) indică acţiunea curentului capacitiv asupra polarogramei oxigenului, efectuată în soluţie de 0,1 N KCl.

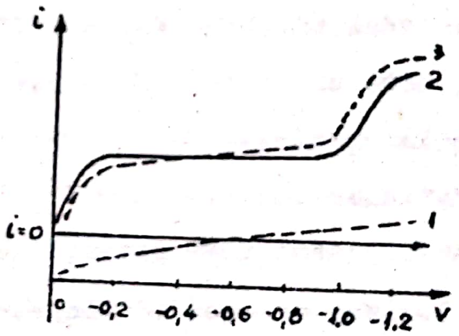


Fig.3.125. Acţiunea curentului capacitiv asupra polarogramei oxigenului în soluţie 0,1 N KCl:
1 - curentul capacitiv;
2 - polarograma în absenţa curentului capacitiv;
3 - polarograma în prezenţa curentului capacitiv.

De aceea s-a încercat să se înlăture acţiunea jenantă a acestui curent pe diferite căi.

Astfel, Ilković şi Semerano au propus o schemă electrică de compensare a curentului capacitiv, care, la polarografele moderne este inclusă în schema electrică a acestora. Conform acestei scheme

(fig.3.126) prin galvanometru se trece un curent de sens opus celui capacitiv.

Curentul de compensare trece prin punctul C, rezistența R_3, punctul A și prin galvanometru, la punctul B și apoi prin rezistența R_1 la polul pozitiv al sursei. Intensitatea lui se reglează cu ajutorul rezistenței R_2, pînă ce curentul de difuziune din regiunea undei polarografice, este orizontal. La polarografe, această operație se efectuează cu ajutorul unui potențiometru.

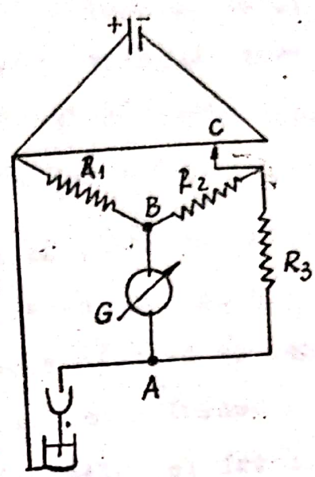


Fig.3.126. Schema de compensare a curentului capacitiv:
(R_1 = 1000 Ω; R_2 - rezistența variabilă, 10 - 50 Ω ; R_3 ≅ 70.000 Ω).

Prin folosirea schemei de compensare, limita de sensibilitate a determinărilor polarografice a crescut pînă la 10^{-5} - 10^{-6} M. In cazul electrozilor cu suprafață constantă, curentul capacitiv este mai mic, deoarece variația capacității stratului dublu este dată numai de schimbarea potențialului. La electrozii de scurgere, curentul capacitiv este aproximativ cu două ordine de mărime mai mare, decît în cazul electrodului picător de mercur. In fig.3.127 este indicat modul corect de efectuare a compensării curentului capacitiv asupra treptelor Bi, Pb și Cd.

<u>Curentul cinetic</u>. Curentul polarografic observat, care depinde de viteza unor reacții chimice, ce influențează proce-

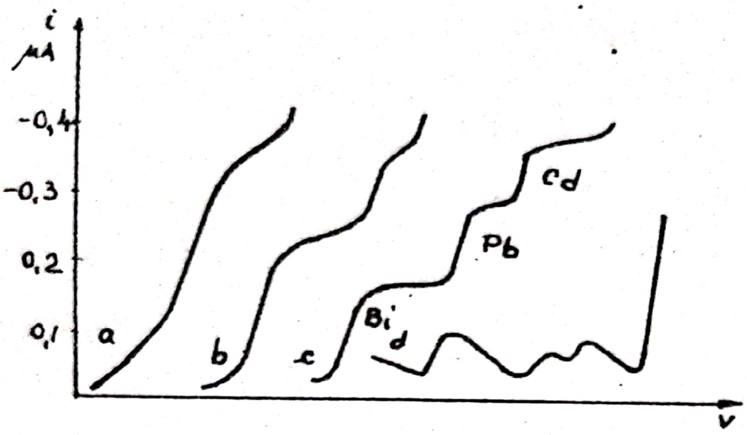
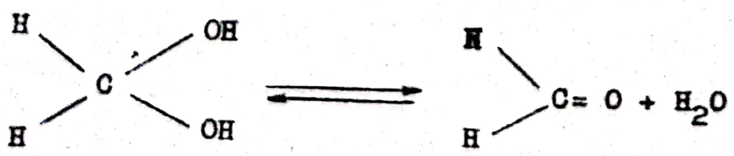


Fig.3.127. Influenţa compensării curentului capacitiv asupra treptelor Bi, Pb, Cd;
a - curbă necompensată; b - curbă compensată insuficient;
c - curbă compensată corect; d - curbă supracompensată.

sul de electrod, poartă numele de <u>curent cinetic</u>. In funcţie de timpul în care are loc reacţia de electrod, reacţiile chimice pot fi clasificate în: a) reacţii chimice anterioare, b) simultone şi c) - posterioare procesului de electrod. In primul caz, depolarizantul, care se formează în urma unei reacţii chimice, dintr-un produs inactiv polarografic, este redus sau oxidat pe electrod. Intre forma inactivă şi cea activă, există un echilibru dinamic, caracterizat printr-o constantă de echilibru. Ca urmare a consumului, în reacţia de electrod a formei active, echilibrul este deranjat şi curentul este determinat de viteza de restabilire a acestui echilibru. Un astfel de exemplu îl constituie reducerea aldehidei formice.

In soluţii diluate predomină forma inactivă a aldehidei formice; cea activă se formează în prezenţa ionilor de hidrogen:



Prin reacţia de electrod a formei active, echilibrul de la suprafaţa electrodului se distruge. Viteza transformării formei hidratate în forma aldehidică e determinată de cantitatea de substanţă redusă/sec. şi de asemenea şi de curent. Deoarece viteza reacţiei chimice depinde puternic de pH şi temperatură, curentul limită, de asemenea, depinde de aceste mărimi.

In cel de al doilea caz, curentul cinetic este limitat de viteza reacţiei chimice ce decurge simultan cu reacţia de electrod. Ca exemplu se poate da, reducerea Fe^{3+} la electrod în prezenţa unui exces de H_2O_2. In acest caz, Fe^{2+} rezultat în reacţia de electrod, este foarte repede oxidat la Fe^{3+} şi curentul creşte. Creşterea curentului e dată de viteza reacţiei chimice dintre Fe^{2+} şi H_2O_2. Curentul adiţional, care depinde de viteza regenerării depolarizantului, adesea e numit curent catalitic şi reacţia în cauză - reacţie catalitică.

In cazul unei reacţii care urmează procesului de electrod, curentul este limitat numai de difuzia depolarizantului. In acest caz produsul reacţiei primare de electrod este convertit, în urma reacţiei chimice, într-un produs inactiv polarografic. Intensitatea curentului nu suferă modificări, se modifică numai condiţiile de echilibru, cărora, le corespunde o modificare a potenţialului de semitreaptă, $E_{1/2}$.

Curenţii cinetici, au următoarele proprietăţi:

1. Coeficientul de temperatură al treptei cinetice este superior treptei curentului de difuziune, fiind, în general, de peste 2%, întrucît intensitatea curenţilor cinetici este proporţională cu constanta vitezei de reacţie. (La determinări precise e necesar să se lucreze la temperaturi constante).

2. Intensitatea curenţilor cinetici s-a dovedit a fi proporţională cu $m^{2/3}$ $t^{2/3}$. Cum însă viteza de curgere nu este

direct proporţională, iar t invers proporţională, cu presiunea coloanei de mercur, rezultă că intensitatea curentului cinetic este independentă de înălţimea rezervorului de mercur. Acest fapt constituie criteriul principal de verificare a naturii curentului limită determinat experimental.

3. Intensitatea curentului cinetic este proporţională cu $t^{2/3}$, spre deosebire de cazul curenţilor de difuziune, care sînt proporţionali cu $t^{1/6}$.

Curentul catalitic. Dacă în cursul unor astfel de reacţii chimice, substanţa iniţială, activă polarografic, se regenerează, curentul observat poartă numele de curent catalitic, iar reacţia, reacţie catalitică. Un exemplu îl constituie curentul catalitic al hidrogenului. Cantităţi mici de catalizator, care nu iau parte la reacţia de electrod, cauzează reducerea ionilor de hidrogen la un potenţial mai pozitiv decît în soluţia fără catalizatori. In acest caz, ionul de hidrogen este redus pe electrod, după interacţia lui cu substanţa catalitică, iar forma neprotonizată a acestuia, e regenerată în timpul reacţiei de electrod. Uneori undele catalitice sînt de 10-20 ori mai mari decît cele normale.

S-a constatat că înălţimea treptei catalitice a hidrogenului este proporţională cu concentraţia substanţelor care o determină, ce se află în cantităţi mici. De aceea aceste unde sînt folosite pentru analiză.

Curentul de adsorbţie. La cîteva sisteme redox reversibile se observă o mică undă, care e deplasată cu 100 sau 150 mV spre valori mai pozitive ale potenţialului, în comparaţie cu unda însăşi. Această undă poate fi explicată prin adsorbţia formei reduse sau oxidate pe suprafaţa electrodului, iar curentul este denumit - curent de adsorbţie. Aceste unde corespund

reacţiei de electrod a substanţei adsorbite. Curentul de adsorbţie creşte cu creşterea concentraţiei substanţei electroactive, în conformitate cu forma izotermei de adsorbţie, pînă la o anumită concentraţie, care este funcţie de caracterul suprafeţei electrodului.

Curentul mediu de adsorbţie este definit prin relaţia:

$$\overline{i}_{ad} = 0,85\ nFZ\ m^{2/3}\ t_1^{-1/3} \qquad (3.149)$$

unde:

Z - numărul de molecule adsorbite/ 1 cm^2, din suprafaţa electrodului.

Unele substanţe superficial active pot fi adsorbite sub forma unui film pe suprafaţa electrodului, care împiedică reacţia de electrod, prin blocarea suprafeţei picăturii de mercur. Aceste substanţe schimbă structura stratului dublu electric şi în consecinţă şi capacitatea lui. Din această cauză acest fenomen este denumit - fenomen de capacitate.

Natura curenţilor polarografici poate fi stabilită luîndu-se în considerare următoarele criterii: dependenţa curentului limită de concentraţia depolarizantului, de înălţimea coloanei de mercur, de tipul şi concentraţia soluţiei tampon, de pH-ul şi temperatura soluţiei, forma undei, valorile $E_{1/2}$. Aceste criterii pot fi sintetizate în felul următor.

Curentul de difuziune:

- este direct proporţional cu concentraţia depolarizantului;
- este direct proporţional cu rădăcina patrată a înălţimii coloanei de mercur;
- este independent de concentraţia soluţiei tampon;
- este dependent de temperatură, avînd coeficientul de temperatură egal cu 1,63-1,74% / 1°C pentru foarte mulţi ioni.

Curentul cinetic:

- de obicei este o funcţie liniară de concentraţia substanţei de analizat, pentru reacţii de primul ordin;

este independent de înălţimea coloanei de mercur;

uneori este dependent de concentraţia şi compoziţia soluţiei tampon folosite;

- este frecvent afectat de pH-ul soluţiei de bază;

- în unele cazuri creşte brusc cu creşterea temperaturii.

Curentul catalitic:

- atinge o anumită limită cu creşterea concentraţiei substanţii analizate şi este independent de concentraţie la valori mai mari ale acesteia;

- depinde de înălţimea coloanei de mercur în diferite feluri: adesea este invers proporţional cu ea; uneori depinde de rădăcina pătrată a înălţimii rezervorului de mercur, sau este independent de ea;

- este frecvent o funcţie de concentraţia şi compoziţia soluţiei tampon; s-a observat un efect puternic al tăriei ionice;

- pH-ul are importanţă mare la degajarea hidrogenului catalitic.

Curentul de adsorbţie:

- atinge o anumită valoare limită cu creşterea concentraţiei substanţei analizate;

- este direct proporţional cu înălţimea rezervorului de mercur;

- de obicei este independent de concentraţia soluţiei tampon.

Dintre criteriile enumerate, mai frecvent se foloseşte dependenţa curenţilor polarografici de înălţimea coloanei de mercur (v. tabelul 3.19).

Tabelul 3.19

Dependența curenților polarografiei de înălțimea coloanei de mercur

Natura curentului	Dependența de înălțimea coloanei de mercur (H)
de difuziune	$i_d = K\ H^{1/2}$
cinetic	i_c = independent
catalitic	i_{cat} = diferit
de adsorbție	$i_{ad} = K\ H$

3.6.2.4. Ecuația undei polarografice reversibile

3.6.2.4.1. Ecuația undei catodice

La electrodul picător de mercur, un ion metalic se poate reduce pînă la starea lui de atom, formînd un amalgam:

$$Me^{2+} + ne \rightleftharpoons \underset{\text{amalgam}}{Me\,(Hg)}$$

sau se poate reduce pînă la o stare de valență mai mică, ambele forme, oxidată și redusă, fiind solubile:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Să considerăm cazul general:

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

și să presupunem că, inițial, în soluție se găsește numai forma oxidată și că atît forma oxidată cît și cea redusă, rezultată în reacția de electrod, sînt solubile. Potențialul electrodului va fi determinat de activitatea acestor specii de la suprafața lui, conform ecuației lui Peters:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} \qquad (3.150)$$

unde:

E - potențialul electrodului;

E_o - potențialul normal redox;

$[Red]_0$ - concentrația formei reduse în pătura vecină electrodului;

$[Ox]_0$ - concentrația formei oxidate în pătura vecină electrodului;

f_{ox}, f_{red} - coeficienții de activitate ai formei oxidate și respectiv, reduse.

Pentru o soluție dată, coeficienții de activitate f_{ox} și f_{red}, sînt practic constanți, încît ultimul termen al ecuației (3.150) se poate contopi cu valoarea potențialului normal redox. Se obține astfel:

$$E = E_o' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \qquad (3.151)$$

unde E_o' - reprezintă potențialul redox formal al sistemului redox ox $\rightleftharpoons$ red.

Dacă potențialul electrodului picător diferă de cel definit de ecuația (3.151), prin soluție va trece curent pînă cînd pe suprafața electrodului raportul concentrațiilor se stabilește la valoarea de echilibru. Pentru acest scop, forma oxidată, o_x, se transformă în cea redusă, red, prin acceptarea de electroni de la electrodul picător de mercur și curentul trece de la electrodul nepolarizabil (anodul celulei) spre electrodul polarizabil (catodul celulei). Acest curent se numește curent catodic și pe polarogramă se situează deasupra liniei de zero a galvanometrului. Din acest moment:

$[O_x]_0 < [O_x]$; ($[O_x]$ - concentrația formei oxidate din centrul soluției).

Curentul electric mediu este menținut de difuziunea speciei oxidate spre suprafața electrodului și este proporțional

cu diferența: $O_x \Big| - O_x \Big]_0$:

$$\bar{i} = k \Big(O_x \Big| - O_x \Big| \qquad (3.152)$$

unde k este constanta lui Ilkovič

$$k = 607\ n\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ \sqrt{D_{ox}} \qquad (3.153)$$

Particulele oxidate ajunse la electrod, prin difuziune, acceptă imediat electroni şi trec în forma redusă, care difuzează de pe suprafaţa electrodului. Dacă specia redusă formează amalgam (Tl , Pb, Cd etc.) aceasta difuzează spre interierul picăturii; dacă nu formează amalgam ,ci compuşi solubili, (Fe^{2+}, Sn^{2+}, etc.), aceştia difuzează spre centrul soluţiei şi în acest caz, curentul corespunzător de difuziune, se poate reda,în mod similar,prin relaţia:

$$\bar{i} = k' \quad [Red]_0 \quad [- Red] \qquad (3.154)$$

unde $k' = 607\ n\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ \sqrt{D_{red}}$

D_{red} - coeficientul de difuziune al speciei reduse.

Cum însă iniţial s-a considerat că numai Ox este prezentă ($[Red]$ = o), relaţia ia forma:

$$\bar{i} = k' \ . \ [Red]_0 \qquad (3.155)$$

Inlocuind valorile lui $[O_x]_0$ din (3.152) şi $[Red]_0$ din (3.155), în (3.151), se obţine ecuaţia:

$$E = E_s' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k\ .\ [O_x] - \bar{i}}{\bar{i}} \quad \frac{k'}{k} \qquad (3.156)$$

stabilită pentru prima dată de către Heyrovsky şi Ilkovič.

In momentul în care forma oxidată ajunsă la suprafaţa electrodului este practic total redusă, se atinge valoarea li-

mită a curentului de difuziune. In acest moment $[ox]_0 = 0$, ecuația (3.152) ia forma:

$$\overline{i_d} = k\ [ox] \qquad (3.157)$$

Inlocuind această valoare în ecuația (3.156) și avînd în vedere că:

$$\frac{k'}{k} = \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}$$

se obține ecuația (Temes):

$$E = E'_e + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\overline{i_d} - \overline{i}}{\overline{i}} \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \qquad (3.158)$$

Deoarece în multe cazuri $D_{ox} \cong D_{red}$, raportul coeficienților de difuzie este egal cu unitatea și fără a face o eroare prea mare, se poate scrie:

$$E = E'_e + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\overline{id} - \overline{i}}{\overline{i}} \qquad (3.159)$$

sau pentru 20°C:

$$E = E'_e + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{\overline{i_d} - \overline{i}}{\overline{i}} \qquad (3.160)$$

Aceasta este ecuația cea mai simplă a undei polarografice catodice reversibile. Ea indică dependența între intensitatea curentului de difuziune și potențialul aplicat electrodului picător de mercur. Forma explicită a ecuației curentului în funcție de potențial, E, se poate exprima din (3.159) sau (3.160):

$$\overline{i} = \frac{\overline{i_d}}{10^{\frac{(E - E'_e)n}{0{,}058}} + 1} \qquad (3.161)$$

Din ecuaţiile (3.160) şi (3.161) se pot trage unele concluzii importante. Astfel, dacă E este mult mai pozitiv decît E'_o (începutul undei), valoarea numitorului din ecuaţia (3.161) este mare şi i = o. In acest stadiu al reacţiei de electrod, $[red]_0$ o are încă o valoare mică şi $[ox]_0$ poate fi considerat constant. Ca urmare, ecuaţia (3.151) se poate scrie sub forma:

$$E = const - \frac{0,058}{n} \log \cdot [Red]_0 \qquad (3.162)$$

sau pe baza ecuaţiei (3.155):

$$E = const - \frac{0,058}{n} \log \bar{i} \qquad (3.163)$$

$$\text{şi deci } \bar{i} = 10^{\frac{(const.-E)n}{0,058}} \qquad (3.164)$$

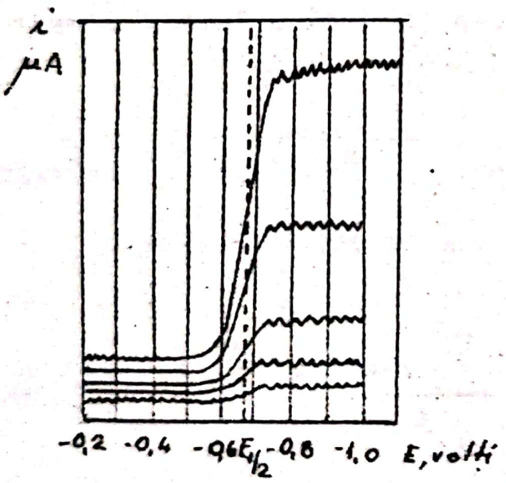


Fig.3.128. Unde catodice reversibile pentru Cd^{2+} în concentraţie crescîndă.

Prin urmare, în această parte a undei polarografice, $\bar{i}$ creşte exponenţial cu E.

In regiunea platoului superior al treptei polarografice (sfîrşitul undei), E este mult mai negativ decît E'_0 şi numitorul ecuaţiei (3.161) se poate lua egal cu unitatea şi deci $\bar{i} = \bar{i}d$.

La punctul de inflexiune al undei, $\bar{i} = \frac{\bar{i}_d}{2}$, iar potenţialul corespunzător se numeşte potenţialul jumătăţii de undă sau potenţialul de semiundă ($E_{1/2}$). Introducînd $\bar{i} = \frac{\bar{i}_d}{2}$ în ecuaţia (3.160) se obţine

$$E_{1/2} = E'_o \qquad (3.165)$$

iar ecuaţia undei catodice reversibile, se poate scrie sub forma:

$$E = E_{1/2} + \frac{0,058}{n} \log \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \qquad (3.166)$$

în care, pe baza relaţiei (3.150) şi respectiv (3.158):

$$E_{1/2} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \qquad (3.167)$$

sau pentru tăria ionică, $\mu = o$:

$$(E_{1/2})_{\mu=o} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \qquad (3.168)$$

In general, dependenţa lui $E_{1/2}$ de tăria ionică a soluţiei nu depăşeşte cîţiva milivolţi, din care cauză, în practica polarografică este neglijabilă.

Ecuaţia (3.165) relevă proprietatea importantă a undelor polarografice reversibile, care constă în faptul că potenţialul de semiundă nu depinde de concentraţia depolarizantului (fig.3.128) şi este o constantă fizico-chimică bine definită pentru un anumit proces electrochimic. Această proprietate a lui $E_{1/2}$ stă la baza analizei polarografice calitative.

$E_{1/2}$ depinde, în schimb, de compoziţia soluţiei de bază (pH, complexanţi etc.) fapt ce reiese din ecuaţia (3.167).

Pentru un sistem redox, în care $\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \cong 1$ şi $\mu = o$, $E_{1/2}$ este egal cu potenţialul redox normal al sistemului respectiv (ec.3.168).

Analiza logaritmică a undei. Ecuația undei catodice pentru un proces reversibil poate fi folosită pentru evaluarea numărului de electroni participanți la reacția de electrod și a potențialului de semiundă. In acest caz ecuația undei (3.166) se poate scrie sub forma:

$$\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = \frac{n}{0{,}058}\,(E_{1/2} - E) \qquad (3.169)$$

Reprezentînd grafic $\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$ în funcții de E, se obține o dreaptă a cărei pantă este direct proporțională cu numărul de electroni și independentă de concentrația depolarizantului, iar potențialul pentru care termenul logaritmic se anulează este egal cu $E_{1/2}$ (fig.3.129).

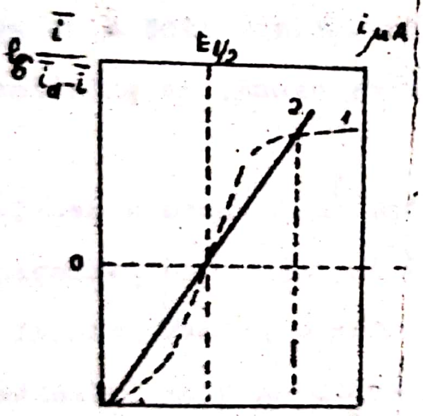


Fig.3.129. Analiza logaritmică a undei taliului (I)

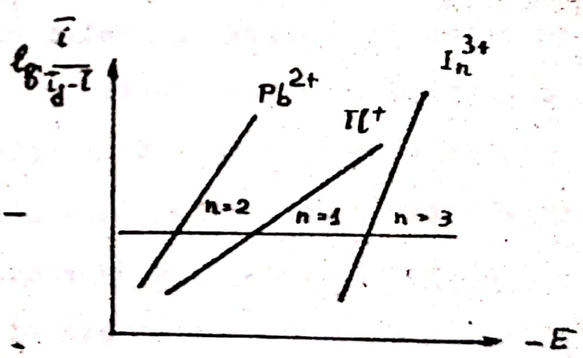


Fig.3.130. Analiza logaritmică a undelor obținute pentru: taliu (I), plumb și iridiu în sol.KCl 1 N.

In mod practic se folosește însă valoarea reciprocă a tangentei, drept valoare caracteristică, ce dă numărul de electroni participanți la reacție. Astfel, pentru un proces monoelectronic, reciproca pantei este egală cu 0,058 V, pentru un proces bielectronic este egală cu 0,029 V, iar pentru un proces

trielectrinic este egală cu 0,019 V (valori teoretice).

In fig.3.129 este reprezentată analiza logaritmică a undei de reducere a taliului (I), iar în fig.3.130, pentru comparație, este reprezentată analiza logaritmică a undelor taliului (I), plumbului și iridiului, în soluție de KCl 1 N.

Numărul de electroni n se mai poate calcula și din diferența de potențial dintre două puncte caracteristice ale undei, de exemplu, $E_{1/2} - E_{1/4}$.

$$E_{1/4} = E_o' + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{1-\frac{1}{4}}{\frac{1}{4}} = E_o' + \frac{0{,}058}{n}\lg 3 \qquad (3.170)$$

Cum $E_{1/2} = E_o'$ se va obține:

$$E_{1/4} - E_{1/2} = \frac{0{,}058}{n}\lg 3 \qquad (3.171)$$

adică această diferență va fi egală, pe rînd, cu 27,6; 13,8; 9,2 mV; pentru n egal cu 1; 2; și respectiv 3. Aceste valori se pot citi direct pe polarogramă.

<u>Criterii de reversibilitate polarografică</u>.

1. Undele sînt simetrice și le este aplicabilă ecuația (3.166).

2. $E_{1/2}$, în limita erorilor experimentale, corespunde valorii teoretice prevăzute.

3. $E_{1/2}$ este independent de concentrația depolarizantului și de timpul de picurare.

4. $E_{1/2}$ este independent de direcția din care se ajunge la echilibrul electrochimic; deci la procese reversibile, $E_{1/2}$ al procesului catodic este identic cu cel al procesului anodic și este egal cu potențialul redox de echilibru.

5. Reciproca pantei undei logaritmice este egală cu $\frac{0{,}058}{n}$. Pentru aplicarea acestui criteriu se folosesc valori pentru n

obținute cu metode independente.

3.6.2.4.2. Ecuația undei anodice. In acest caz, inițial în soluție, se găsește numai forma redusă a sistemului redox, iar electrodul picător are rol de anod. Aplicînd același raționament ca și în cazul undei catodice, curentul de difuziune anodic se poate reda prin ecuațiile:

$$\bar{i} = k' \left([red] - [red]_0 \right) \qquad (3.172)$$

pentru specia redusă ce difuzează spre anod, respectiv

$$\bar{i} = k \left([ox]_0 \right) \qquad (3.173)$$

pentru specia oxidată rezultată în procesul de electrod, ce difuzează spre centrul soluției. Inlocuind valorile $[red]_0$ și $[ox]_0$ obținute din (3.172 și 3.173) în ecuația(3.151), notînd curentul limită anodic cu I_d și făcînd aceleași aproximări, se obține:

$$E = E'_e - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}}{\bar{I}_d - \bar{i}} \qquad (3.174)$$

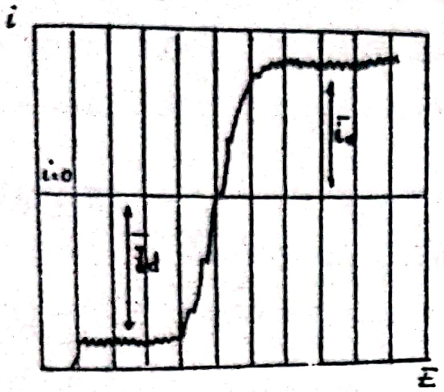
care este ecuația undei polarografice anodice.

3.6.2.4.3. Ecuația undei polarografice mixte catodo-anodice. In acest caz, inițial în soluție se găsesc ambele forme ale sistemului redox, de exemplu Fe^{3+} și Fe^{2+} și deci în funcție de potențialul electrodului picător de mercur, se obține un curent anodic sau unul catodic. Polarograma va apărea în ambele părți ale liniei de zero a galvanometrului (fig.3.131).

Pentru difuziunea formei oxidate spre suprafața electrodului se poate scrie:

$$\bar{i} = k([ox] - [ox]_0) \qquad (3.175)$$

iar pentru difuziunea formei reduse de la electrod spre centrul soluției:



$$\bar{i} = k'\left([Red]_o - [Red] \right) \qquad (3.176)$$

După substituirea valorilor $[ox]_o$ şi $[Red]_o$ în ecuaţia (3.151) şi procedînd ca şi în cazurile prece-

Fig.3.131. Undă polarografică mixtă catodico-anodică pentru o soluţie 10^{-3} M de Fe^{3+} şi Fe^{2+}(1:1)

dente, notînd: k $[ox]$ = id, iar - k' $[Red]$ = I_d, se obţine ecuaţia undei catodico-anodice:

$$E = E'_e + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i} - \bar{I}_a} \qquad (3.177)$$

Se observă că ecuaţia undei catodice şi ecuaţia undei anodice, constituie cazuri particulare ale ecuaţiei generale catodico-anodice (3.177). Astfel, dacă în soluţia studiată este prezentă numai forma oxidată, $\bar{I}_d$ = o şi ecuaţia (3.177) se reduce la ecuaţia (3.160). Invers, dacă în soluţie există numai forma redusă, $\bar{i}_d$ = o, şi (3.177) se reduce la (3.174).

3.6.2.5. <u>Reducerea reversibilă a ionilor complecşi</u>

La reducerea ionilor complecşi pe electrodul picător de mercur se obţin unde al căror potenţial de semiundă este deplasat spre valori mai negative, în raport cu potenţialul de semiundă al ionului simplu. Deplasarea potenţialului depinde de constanta de formare a ionului complex şi de concentraţia ligandului şi, deci, poate fi folosită la determinarea acestei

constante şi la determinarea indicelui de coordinaţie, respectiv, la determinarea compoziţiei complexului.

Reducerea reversibilă a unui ion complex la starea de metal solubil în mercur, se poate reda prin reacţia globală:

$$ML_p + ne + Hg \rightleftharpoons M^0(Hg) + pL \qquad (3.178)$$

care de fapt are loc în două trepte:

$$ML_p \rightleftharpoons M + pL \qquad (3.179)$$

$$M + ne \rightleftharpoons M^0(Hg) \qquad (3.180)$$

unde:

M - reprezintă ionul metalic (hidratat);

M^0 - metalul zerovalent;

L - ligandul sub formă de ion;

p - numărul de coordinaţie.

Pentru simplificare, nu s-a indicat sarcina ionilor. Formarea complexului are loc conform reacţiei:

$$M + pL \rightleftharpoons MLp \qquad (3.181)$$

cu constanta de formare (de stabilitate):

$$K = \frac{[ML_p]_0}{[M]_0 \cdot [L]^p} \qquad (3.182)$$

unde indicele zero indică concentraţiile respective la suprafaţa electrodului. Constanta ligandului se consideră suficient de mare, încît concentraţia din vecinătatea electrodului este identică cu cea din centrul soluţiei.

In prezenţa unui exces mare de ligand şi pentru cazul unui ion complex cu o constantă de formare suficient de mare, se poate scrie:

$$|ML_p| \gg |M|$$

Potenţialul electrodului în cazul reacţiei de reducere a

ionului metalic liber, este dat de ecuaţia lui Peters:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]_0}{[M^0]_0} \qquad (3.183)$$

Inlocuind în ecuaţia (3.183) valoarea lui $[M]_0$ din (3.182) se obţine:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ML_p]_0}{[M^0]_0 [L]^p \cdot k}$$

sau

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ML_p]_0}{[M^0]_0} - \frac{RT}{nF} \ln [L] - \frac{RT}{nF} \ln k \qquad (3.184)$$

Deoarece toţi ionii metalici sînt legaţi în complex, curentul de difuziune este menţinut de difuziunea ionului complex spre electrod şi deci se poate scrie:

$$\bar{i} = k^*([ML_p] - [ML_p]_0) \qquad (3.185)$$

în care cu indice stelat s-a notat constanta lui Ilkovič referitoare la ionul complex. Pentru curentul limită concentraţia ionului complex din pătura vecină electrodului $[ML_p]_0$ este egală cu zero, şi deci vom avea:

$$\bar{i}_d = k^* [ML_p] \qquad (3.186)$$

Metalul obţinut pe suprafaţa electrodului, din reacţia de electrod, difuzează spre interiorul picăturii de mercur, unde concentraţia lui iniţială este zero. Pentru acest proces se poate scrie:

$$\bar{i} = k' [M^0]_c \qquad (3.187)$$

în care k' - se referă la metalul redus.

Inlocuind valoarea lui $[ML_p]_0$ din (3.185), a lui $[M^e]_0$ din (3.187) şi a lui i_d din (3.186), în (3.184), şi considerînd valerile constantelor k^* şi k' definite prin ecuaţia (3.145), obţinem valoarea potenţialului de electrod, în cazul reducerii reversibile a ionului complex:

$$(E)_c = E_e' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \sqrt{\frac{D_{red}}{D^*}} - \frac{RT}{nF} \ln k - p \frac{RT}{nF} \ln [L] \tag{3.188}$$

unde D este coeficientul de difuziune al ionului complex existent numai în stare oxidată, iar D_{red}, a metalului redus. Potenţialul electrodului pentru ionul metalic simplu (liber) $(E)_s$, în funcţie de curent, este dat de ecuaţia (3.158):

$$(E)_s = E_e' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}} \tag{3.189}$$

unde D_{ox} - este coeficientul de difuziune al ionului simplu. La potenţialul electrodului egal cu $E_{1/2}$, $\bar{i} = \frac{\bar{i}_d}{2}$.

Substituind această valoare în ecuaţia (3.188) şi (3.189) şi scăzînd apoi (3.189) din (3.188) se obţine valoarea deplasării potenţialului de semiundă la forma de complex (pentru 20°C):

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = \frac{0,058}{n} \log \sqrt{\frac{D_{ox}}{D^*}} - \frac{0,058}{n} \log k - p \frac{0,058}{n} \lg [L] \tag{3.190}$$

Intrucît valoarea radicalului din primul termen este foarte aproape de unitate, acest termen se poate neglija, obţinîndu-se relaţia:

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = - \frac{0,058}{n} \log k - \frac{0,058}{n} p \log [L] \tag{3.191}$$

Determinarea lui p se face pe baza dependenţei $E_{1/2}$ de log $[L]$.

folosind relația:

$$\frac{\Delta (E_{1/2})_c}{\Delta \log [L]} = - 0,058 \frac{p}{n} \qquad (3.192)$$

Cunoscînd valoarea lui p se poate stabili apoi compoziția complexului, și pe baza relației (3.191) se poate calcula constanta de formare a complexului.

Metoda se poate aplica numai în cazul în care ionul metalic formează un singur complex. Ulterior De Ford și Hume (J.Am. Chem.Soc. 73 (951) 5321) a extins metoda pentru studiul constantelor consecutive de stabilitate a complecșilor care se formează în trepte.

3.6.2.6. Unde polarografice ireversibile

In timp ce în cadrul proceselor electrochimice reversibile raportul concentrațiilor $\frac{[ox]_0}{[red]_0}$ se realizează instantaneu, satisfăcînd relația (3.150), în cazul proceselor ireversibile viteza acestor procese pe electrod este mică și relația (3.150) nu mai e satisfăcută.

Ireversibilitatea procesului de electrod se poate datora mai multor cauze și anume: unei insolubilități în mercur a substanțelor reduse pe electrod, faptului că polarizarea electrodului nu este cauzată numai de fenomenul de difuziune, sau cum este cazul combinațiilor complexe, unei disocieri lente a complecșilor. Teoria proceselor ireversibile a fost dată de către Delahay și Stackelberg.

Undele polarografice ale proceselor ireversibile se caracterizează prin următoarele:

1. De obicei, sînt mai întinse, avînd o pantă mai mică decît în cazul proceselor reversibile. In acest caz, în locul

ecuaţiei (3.160) rezultă ecuaţia:

$$E = E'_e - \frac{0,058}{\alpha n} \log \frac{\overline{I}_d - \overline{I}}{\overline{I}} \qquad (3.193)$$

unde α este un factor de proporţionalitate, în general, egal cu $\cong 0,5$.

2. Potenţialul de semiundă al procesului catodic este mai negativ decît E_e şi diferit de potenţialul de semiundă al procesului anodic, care este deplasat spre valori mai pozitive. Astfel, dacă în soluţie se află ambele forme (ox. şi red.) polarograma obţinută va avea forma redată în fig.3.132 b.

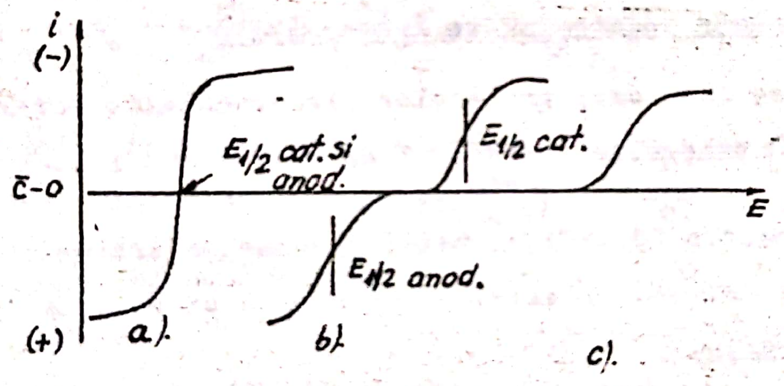


Fig.3.132. Polarogramele proceselor de electrod cu diferite grade de reversibilitate. Formele ox şi red. sînt prezente în cantităţi egale:

a) proces reversibil ($E_{1/2}$cat. = $E_{1/2}$ anod); b - proces ireversibil ($E_{1/2}$ cat $\neq$ $E_{1/2}$ anod); c - proces total ireversibil (partea anodică lipseşte).

3. Potenţialul de semiundă al undelor ireversibile nu are semnificaţia termodinamică; depinde de parametrii cinetici şi variază cu timpul de picurare.

3.6.2.7. Maxime polarografice

Uneori pe curba polarografică se constată apariția unor maxime în regiunea corespunzătoare începutului curentului limită (fig.3.133) care împiedică evaluarea corectă a înălțimii undei polarografice. Din această cauză ele trebuie eliminate prin adăugarea unor substanțe tensioactive.

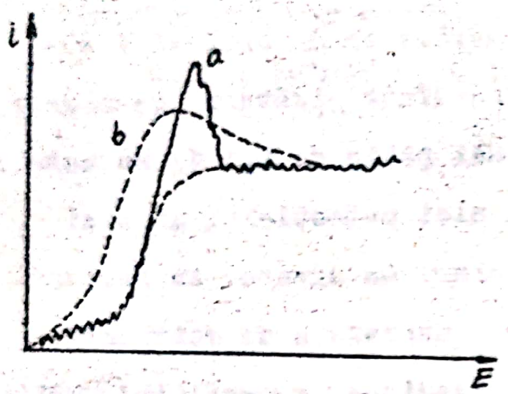


Fig.3.133. Forma maximelor pe curba polarografică:
a - maxime de ordinul I;
b - maxime de ordinul II.

Maximele se clasifică, după forma lor și după domeniul de potențial în care apar.

Astfel, maximele care au o formă ascuțită poartă numele de maxime de ordinul I. Acestea apar în soluții diluate de electroliți. Maximele cu o formă mai aplatisată poartă denumirea de maxime de ordinul II. In funcție de potențial, maximele se clasifică în maxime pozitive și maxime negative. Maximele pozitive sînt maximele care apar în domeniul pozitiv al curbei electrocapilare ($E > -0,56$ V/ECS), iar cele negative apar în domeniul negativ al curbei electrocapilare ($E < -0,56$ V).

Maximele de ordinul I sînt, fie pozitive, fie negative, și în general nu apar în vecinătatea potențialului zero-electrocapilar. Maximele de ordinul II se extind pe ambele părți ale curbei electrocapilare.

Conform teoriei lui Frumkin, atît maximele de ordinul I, cît și maximele de ordinul II, se datoresc mișcării suprafeței picăturii de mercur, care provoacă o amestecare suplimentară a

soluţiei. Prin aceasta se măreşte transportul de substanţă reductibilă la catod şi deci se măreşte intensitatea curentului de difuziune peste valoarea lui limită, la potenţialul corespunzător maximului. Cauza apariţiei mişcării mercurului pe suprafaţa picăturii este diferită la maximele de ordinul I şi la maximele de ordinul II.

După teoria electrocinetică a maximelor de ordinul I elaborată de Frumkin şi Stackelberg, suprafaţa picăturii de mercur în soluţii diluate de electroliţi (mai puţin de 0,1 M) nu este polarizată uniform şi în consecinţă nici potenţialul şi nici tensiunea superficială nu sînt uniforme. Ca urmare, în regiunile cu tensiune superficială mai mare, suprafaţa se contractă, iar mercurul se mişcă din partea cu tensiune superficială mai mică spre partea cu tensiunea superficială mai mare, provocînd curenţi de lichid în soluţie. Cînd lichidul curge de la capilară în jos, apar maxime pozitive, iar cînd lichidul este îndreptat în sus, apar maxime negative (fig.3.134).

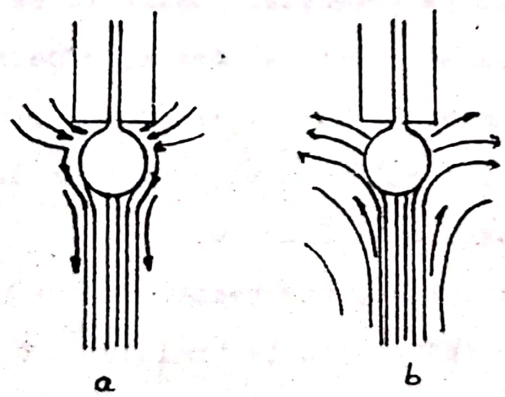


Fig.3.134. Mişcarea soluţiei pe suprafaţa electrodului picător în cursul apariţiei maximelor: a) pozitive; b) negative.

Dacă soluției i se adaugă substanțe tensioactive, ca gelatină (cel puțin 0,005%), tyloză, agar-agar, unii coloranți organici cu molecula mare, alcaloizi etc., acestea se adsorb pe suprafața picăturii și duc la dispariția diferențelor de tensiune superficială. Maximele de ordinul II apar în soluții mai concentrate de electrolit (mai concentrate de 0,5 M). Ele se datoresc mișcării mercurului, cauzată de scurgerea lui din capilară în timpul formării picăturii (fig.3.135).



Fig.3.135. Mișcarea mercurului și a soluției în cazul maximelor de ordinul II.

Maximele de ordinul II depind de înălțimea coloanei de mercur, spre deosebire de maximele de ordinul I, care sînt independente. Maximele de ordinul II se elimină în același mod ca și maximele de ordinul I, prin adăugare în soluția cercetată a unor substanțe tensioactive. Acestea mai pot fi eliminate și prin micșorarea vitezei de scurgere a mercurului (mai mică de 2,5 mg/sec). După cum a arătat Heyrovsky și colab. asupra maximelor pozitive influențează prezența anionilor din soluție, iar

asupra celor negative influențează cationii. Astfel efectul electrolitului indiferent de suprimare a maximelor negative crește cu creșterea valenței cationului. Adăugarea substanțelor tensioactive se face în cantitatea strict necesară. Un adaos mai mare ar putea cauza o deformare sau o deplasare a undelor depolarizanților respectivi, datorită inhibiției reacției la electrod sau a formării unui complex.

De asemenea, este necesar ca toate soluțiile analizate să conțină aceeași cantitate de substanță tensioactivă. Pentru suprimarea maximelor, în practica analitică, de obicei, se folosește o soluție de gelatină în concentrație de 0,01%, concentrații mai mari, determinînd o micșorare a treptelor polarografice, ca urmare a creșterii vîscozității soluției, precum și a altor efecte jenante pe care le aduce. Efectul suprimării maximelor polarografice poate fi utilizat la dozarea substanțelor tensioactive, întrucît acest efect, în anumite limite, este proporțional cu concentrația lor în soluție.

<u>Influența prezenței oxigenului asupra undelor polarografice</u>

Oxigenul solvit în soluția de analizat cauzează apariția a două unde, pe toate curbele polarografice, corespunzător reacțiilor:

- prima undă - $O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O_2$ (în soluție acidă)

$O_2 + 2H_2O + 2e \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^-$ (în soluție alcalină)

- a doua undă - $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O$ (în soluție acidă)

$H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2OH^-$ (în soluție alcalină).

In electroliți diluați, prima undă este, de obicei, urmată de un maxim ascuțit (maximul oxigenului), iar a doua undă, a peroxidului, este destul de alungită (fig.3.136).

Potențialul $E_{1/2}$ al reducerii oxigenului la H_2O_2 variază foarte puțin cu mediul. Astfel, în mediu acid, prima undă apare

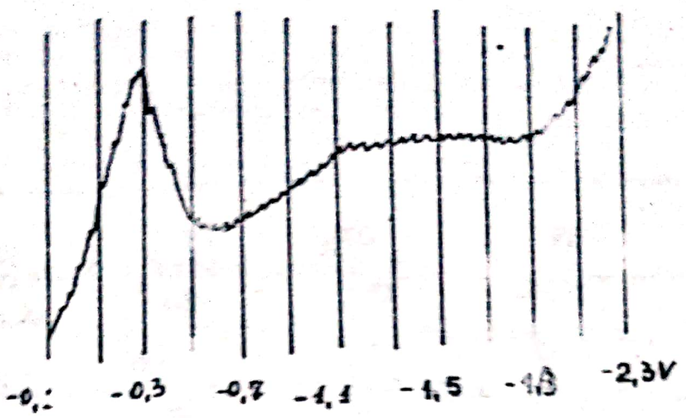


Fig.3.136. Reducerea oxigenului pe electrodul picător de mercur (concentrația oxigenului, $2,5.10^{-4}$ mol/l, $20^{o}C$).

la +0,15 V, iar în mediu alcalin, de la 0 V. A doua undă, în funcție de pH-ul soluției și de natura anionului, poate apărea în intervalul de la -0,5 la-1,3 V. Pentru ca undele oxigenului să nu împiedice determinarea altor elemente, în special în concentrații mici, acesta trebuie eliminat din soluție. Acest lucru se realizează, fie barbotînd un gaz inert (azot, hidrogen), fie adăugînd sulfit de sodiu (0,1 g Na_2SO_3 în 100 ml), în cazul soluțiilor neutre sau alcaline. Pentru soluții acide, se poate folosi și bioxid de carbon.

3.6.3. Polarografia substanțelor organice

Substanțele organice pot fi studiate polarografic datorită acțiunii lor electrochimice legată, fie de proprietatea unor grupări funcționale capabile să se reducă sau să se oxideze pe electrod (tabelul 3.20), fie de acțiunea catalitică pe care o exercită asupra proceselor de electrod, fie de proprietatea de a se adsorbi pe suprafața electrodului, influențînd astfel capacitatea stratului dublu electric.

La reducerea electrochimică a substanțelor organice, de

Tabelul 3.20

Grupe funcţionale care se reduc pe electrodul picător de mercur

ϕ-C=O	>CHO	CX_n	$-NO_2$	legătură dublă în heterociclu
ϕ-C=C<	>C=N-	ϕX	-NO	
ϕ-C≡C-	-C≡N	ϕCX	-NHOH	sisteme de inele polinucleare aromatice
>C=C-C=C<	-N=N-	O=C-CX	$-ONO_2$	
>C=C-C=O	-O-O-			
O=C-C=O	-S-S-		-NO=N-	

Legendă: ϕ este $-C_6H_5$

X este halogen

cele mai multe ori, participă şi ionii de hidrogen:

$$C_6H_5-NO_2 + 4H^+ + 4e = C_6H_5-NHOH + H_2O$$

fenilhidroxilamină

$$C_6H_5-NHOH + 2H^+ + 2e = C_6H_5-NH_2 + H_2O$$

$$C_6H_5\ CH = O + 2H^+ + 2e = C_6H_5-CH_2OH$$

Din această cauză potenţialul de semiundă al substanţei organice reductibile, depinde de pH-ul soluţiei, deplasîndu-se, în funcţie de $[H^+]$, într-un mod cu totul analog deplasării potenţialului de semiundă al combinaţiilor complexe, în funcţie de concentraţia ligandului. De regulă cu creşterea pH-ului soluţiei, potenţialul de semiundă se deplasează spre valori mai negative ale potenţialului catodic.

Participarea ionilor de hidrogen la reacţia de electrod se poate constata din diagrama $E_{1/2}$ -pH: dacă se obţine o linie dreaptă cu tg α = 0, înseamnă că ionii de hidrogen nu participă la reacţia de electrod, iar dacă dreapta are tg > 0 indică participarea acestor ioni la reacţia de electrod.

Din panta dreptei, în cazul proceselor reversibile se poate calcula numărul de protoni participanţi: pentru un proces monoelectronic $\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta\ pH} = -58\ mV/pH\ (20^{o}C)$.

Dacă diagrama este formată din mai multe segmente de dreaptă cu pante diferite, aceasta indică, fie formarea de combinaţii intermediare, fie procese de disociere. In ultimul caz, dacă reacţia este reversibilă abscisa punctului de intersecţie a porţiunilor liniare este egală cu pK (fig.3.137).

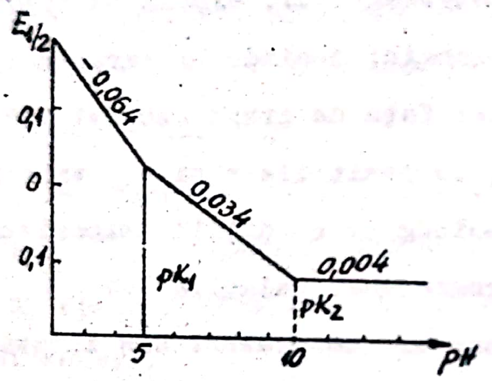


Fig.3.137. Dependenţa $E_{1/2}$ de pH.

Din cauza dependenţei $E_{1/2}$ de pH-ul soluţiei, în cazul substanţelor organice, este necesar, pe de o parte, să se efectueze studiul polarografic în soluţii bine tamponate, iar pe de altă parte, să se indice pH-ul la care s-a determinat $E_{1/2}$.

Asupra potenţialului de semiundă al substanţelor organice reductibile influenţează de asemenea, natura şi poziţia unor substituenţi în molecula respectivă. Astfel, Zuman a stabilit o relaţie între variaţia $E_{1/2}$ şi efectele pe care le produce substituentul asupra acestuia, de forma:

$$\Delta E_{1/2} = P + S + M \qquad (3.194)$$

unde

P - este efectul polar; S - efectul steric; M - efectul mezomeric.

După Hammett efectul substituenţilor asupra lui $E_{1/2}$ al moleculei nesubstituite se exprimă prin relaţia cunoscută sub

denumirea de relația lui Hammett:

$$\Delta E_{1/2} = \rho \sigma \qquad (3.195)$$

unde:

$\Delta E_{1/2}$ - diferența dintre $E_{1/2}$ a moleculei substituite și a moleculei nesubstituite;

ρ - constanta de reacție, exprimînd sensibilitatea procesului de reducere la efectul substituenților; depinde de natura grupei electroactive, de caracterul mediului (solvent, fondul polarografic, pH-ul soluției etc.) și de alte condiții experimentale;

σ - constanta substituentului, exprimînd efectul (ex. polar) asupra grupei funcționale; depinde de caracterul substituentului și de poziția lui față de grupa reductibilă (de ex. pentru un substituent dat, în pozițiile m și p - valorile lui σ sînt diferite). Nu depinde de condițiile experimentale. Pentru interpretările polarografice, valorile lui σ se obțin din măsurători cinetice sau din măsurători ale constantei de echilibru acido-bazic.

Aplicarea ecuației lui Hammett a fost efectuată de către Zuman pe produși ai benzenului cu grupări active polarografic. (Coll.Czech.Chem.Comm; 25, 3225 (1960).

Pentru studiul substanțelor organice, ca și pentru cele anorganice, electrodul de mercur picător poate fi folosit în limitele +0,4 V la -2,7 V (cu săruri de tetraalchilamoniu).

La potențiale mai mari de +0,4 V se folosește microelectrodul de platină, pînă la +1,2 V (potențialul de oxidare al O^{2-}).

In cazul substanțelor organice care nu se solvă în apă, se folosesc solvenți care se amestecă cu apa, ca metanol, etanol, dioxan, acid acetic etc.

3.6.4. Polarografia în mediu neapos

Numărul mare de substanțe organice insolubile în apă a determinat găsirea unor solvenți și a unor condiții care să permită studiul polarografic și al acestor substanțe. Astfel au fost utilizați o serie de solvenți dintre care cităm: alcooli (etilic, metilic ș.a.), acidul acetic anhidru, acidul formic, amoniacul lichid, aceto-nitrilul, dimetil-formamida.

In general, solvenții neapoși influențează mărimea curentului de difuziune și uneori aspectul și potențialul de semiundă al depolarizanților. Efectele produse se datoresc, în principal, schimbării solvatării și a coeficienților de difuzie ai particulelor depolarizantului.

In unele cazuri curbele polarografice sînt mult mai bine conturate într-un solvent neapos, decît undele obținute în soluții apoase, de exemplu Ca^{2+} și Mg^{2+} dau unde ușor măsurabile în aceto-nitril.

In practica soluțiilor apoase sau parțial apoase, ca electrod de referință se folosește mult electrodul saturat de calomel, iar drept electrolit suport, sărurile de tetraalchil amoniu și de litiu, precum și percloraţii metalelor alcaline.

3.6.5. Polarografia în topituri

Metoda polarografică se aplică și la studiul unor ioni în topituri, cu condiția ca acești ioni să fie stabili la temperatura de lucru. In tabelul 3.21 sînt indicate topiturile și ionii care se pot studia polarografic sau amperometric.

In cazul topiturilor, coeficienții de difuziune sînt de aproximativ 5-8 ori mai mici decît în soluții apoase.

Pînă la temperatura de lucru de 200°C, ca electrod polarizabil se poate folosi electrodul picător de mercur. La tempera-

Tabelul 3.21

Topiturile şi ionii care se pot studia polarografic şi amperometric

Topitura	Domeniul de temperatură (°C)	Ionii care se pot determina
NH_4COOH	120 - 140	$Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+}$
KNO_3	300 - 450	$Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, NO_2^{-}, I^{-}$
$Na_2B_4O_7$	600 - 700	$Fe^{2+}, Sb^{5+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ etc.
KCl	700 - 800	$Cd^{2+}, Pb^{2+}, I^{-}, Cu^{2+}$ etc.

turi mai mari, electrodul cel mai indicat este microelectrodul de platină.

3.6.6. Aparatura folosită în polarografie (voltametrie)

Aparatura polarografică se compune, în general, din polarografe, electrozi polarizabili şi de referinţă, celule polarografice.

Polarografe. Există polarografe manuale şi polarografe automate. La polarografele manuale, tensiunea aplicată electrozilor e variată manual, iar curentul corespunzător se citeşte la un galvanometru. Folosirea acestor polarografe este greoaie, lungind timpul determinărilor. La polarografele automate curbele i-E se obţin în mod automat, fie pe hîrtie fotografică, fie pe hîrtie înregistratoare, cu ajutorul peniţei.

Schema de principiu a unui polarograf cu înregistrare fotografică este redată în fig.3.112. Dintre polarografele de acest tip, o largă răspîndire la noi în ţară a avut-o polarograful cu tamburul mobil şi cu cursorul fix (polarograful tip Heyrovsky) V 301, b, fig.3.112) şi în prezent, polarograful mai perfecţionat LP-55, cu cursorul mobil şi cu tamburul fix. Faţă de polarograful V 301 b, polarograful LP-55 prezintă următoarele:

- în interiorul aparatului există un element Weston pen-

tru etalonarea tensiunii aplicate (4 V pentru 20 spire);

- un redresor pentru încărcarea acumulatorului în timpul funcţionării;

- un dispozitiv pentru obţinerea curbelor derivate ;

- are trei viteze de variaţia tensiunii aplicate (200; 100; 10mV/minut);

- are mai multe domenii de polarizare a electrodului;

- conţine un dispozitiv care permite întreruperea automată a înregistrării, la un potenţial fixat în prealabil.

In ultimul timp o răspîndire din ce în ce mai largă o au polarografele cu înregistrare a curbei i-E pe hîrtie înregistratoare. Acestea sînt prevăzute cu amplificatoare electronice pentru amplificarea şi înregistrarea curenţilor foarte slabi (10^{-11}-10^{-8}A).

Dintre aceste aparate, la noi în ţară, o răspîndire mai mare o are polarograful de producţie cehoslovacă LP-60, care este compus din două părţi - polarograful propriu-zis şi înregistratorul electronic automat de tip EZ-2. Cîteva caracteristici tehnice ale acestui polarograf sînt date mai jos:

- 8 domenii de tensiune de polarizare:

  (+2 V) - (-2 V) (+ 1 V) - (-1 V)

  (+ 1 V)-(-3 V) (0 V) - (-2 V)

  (0 V) - (-4 V) (-1 V) - (-3 V)

  (+2 V)- (-0 V) (-2 V) - (4 V)

- precizia tensiunii de polarizare: ± 1,15 mV;
- trei viteze de polarizare în ambele sensuri de rotire a potenţiometrului de măsurare:

  400 mV/min.

  200 mV/min.

  100 mV/min.

- 20 de poziţii ale reductorului de sensibilitate, de la 1/1 la 1/10.000;

- compensarea curentului de capacitate de la zero la 1,1 μA/V;

- înregistratorul electronic permite folosirea a şase domenii de sensibilitate, între 10^{-8} şi $5 \cdot 10^{-7}$A, pe întreaga scală, cu o precizie de 0,2%;

- aparatul este prevăzut cu un dispozitiv electronic pentru obţinerea curbelor derivate ($\frac{di}{dE} = f(E)$).

<u>Electrozi polarizabili. Electrozi de mercur</u>. In polarografia clasică, electrodul polarizabil cel mai folosit este electrodul picător de mercur (v.cap.3.6.2.1). De asemenea se mai folosesc şi diferite variante ale acestui electrod (v.fig.3.116).

<u>Electrozi solizi</u>. In scopul lărgirii posibilităţii de studiere şi de determinare a substanţelor la potenţiale mai pozitive, s-au utilizat diferite tipuri de electrozi solizi filiformi-staţionari şi rotativi, electrodul sub formă de disc rotativ ş.a. Studiul curbelor i-E cu ajutorul electrozilor solizi poartă numele de voltametrie. In fig.3.138 sînt reprezentate schematic, tipurile principale de electrozi solizi (din platină).

Electrozii solizi pot fi confecţionaţi din diferite materiale ca: platină, aur, argint, tantal etc. sau din cărbune.

In cazul microelectrodului rotativ sub formă de disc, curentul de difuziune este dat de relaţia:

$$i_d = 0,62\ n\ FAD^{2/3}\ w^{1/2}\ \nu^{1/6} C \qquad (3.196)$$

unde:

A - suprafaţa electrodului;

D - coeficientul de difuziune al depolarizantului;

w - viteza unghiulară;

ν - viscozitatea cinematică($= \frac{\eta}{d}$; η - viscozitatea dinamică, d - densitatea lichidului

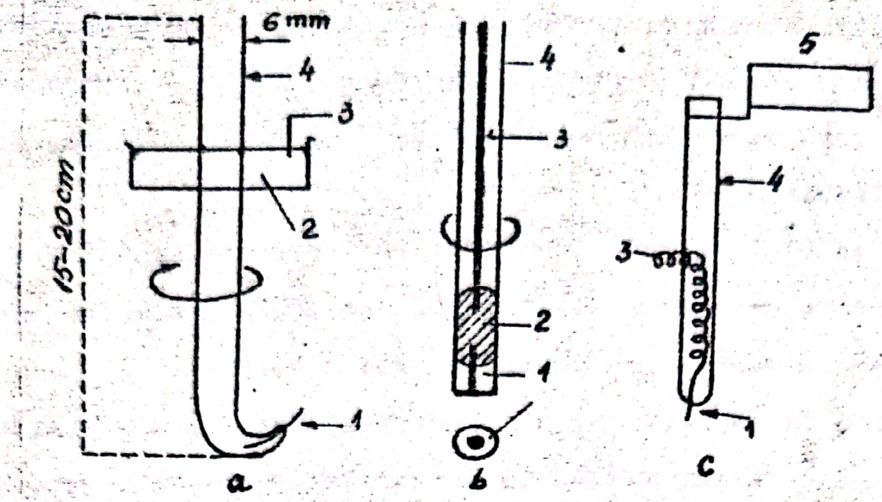


Fig.3.138. Microelectrozi de platină: a - rotativ; b - rotativ sub formă de disc; c - vibrator:
1-fir de platină; 2-mercur; 3-contact electric (conductor metalic); 4-tub de sticlă; 5-vibrator electric (sonerie).

Avantajele electrozilor solizi constau în obținerea unor polarograme fără oscilații, precum și în posibilitatea determinării unor depolarizanți la potențiale mai pozitive de +0,4 V (pînă la +1,2 V/ECS). Regiunea catodică este limitată de separarea hidrogenului (0,0 V - 0,2 V, pe electrodul de platină și de aur) sau de aproximativ -0,7 V pe electrodul de cărbune (glassy carbon).

Electrozii solizi mai prezintă avantajul solidității și ușurinței de manipulare. De asemenea, acești electrozi sînt folosiți la polarografia sărurilor topite.

Electrozii solizi prezintă, însă, și o serie de dezavantaje, care limitează utilizarea lor practică. Cel mai important dezavantaj constă în modificarea proprietăților electrochimice ale suprafeței lor, ca urmare a depunerii produșilor de electroliză. Din această cauză ei necesită curățirea după fiecare determinare, ceea ce mărește timpul de efectuare a analizelor.

Curăţirea se poate face, chimic sau electrochimic, cu condiţia ca geometria suprafeţei active, în special la electrozii sub formă de fir, să nu fie modificată. Foarte uşor se curăţă electrozii de cărbune şi cei sub formă de disc, prin polisare cu hîrtie metalografică.

La electrozii solizi, curentul rezidual este relativ mai mare, datorită unui număr de reacţii secundare. De aceea, acest curent trebuie scăzut din curentul total observat.

Detalii în legătură cu utilizarea electrozilor solizi se găsesc în monografia R.N.Adams "Electrochemistry al Solid Electrods", Marcel Dekker, New York, 1969.

<u>Electrozi de referinţă</u> (v.p.519)

<u>Celule polarografice</u> (v.fig.3.119)

3.6.7. Aplicaţii analitice ale polarografiei

Analiza polarografică se foloseşte, în majoritatea cazurilor, pentru determinări cantitative. Totuşi ea poate fi folosită şi în scopul determinării naturii depolarizanţilor (analiză calitativă).

3.6.7.1. <u>Analiza polarografică calitativă.</u> Analiza polarografică calitativă se bazează pe identificarea potenţialelor de semiundă, întrucît acestea constituie o caracteristică calitativă a depolarizanţilor, care se reduc sau se oxidează într-o soluţie de bază dată.

In scopul efectuării analizei calitative, se înregistrează polarograme substanţei de identificat în diferite soluţii de bază şi pe baza potenţialelor de semiundă determinate se stabileşte natura substanţei necunoscute cu ajutorul unor tabele, care cuprind valorile E/12 ale diferitelor elemente în diferite soluţii de bază, denumite spectre polarografice. Pentru

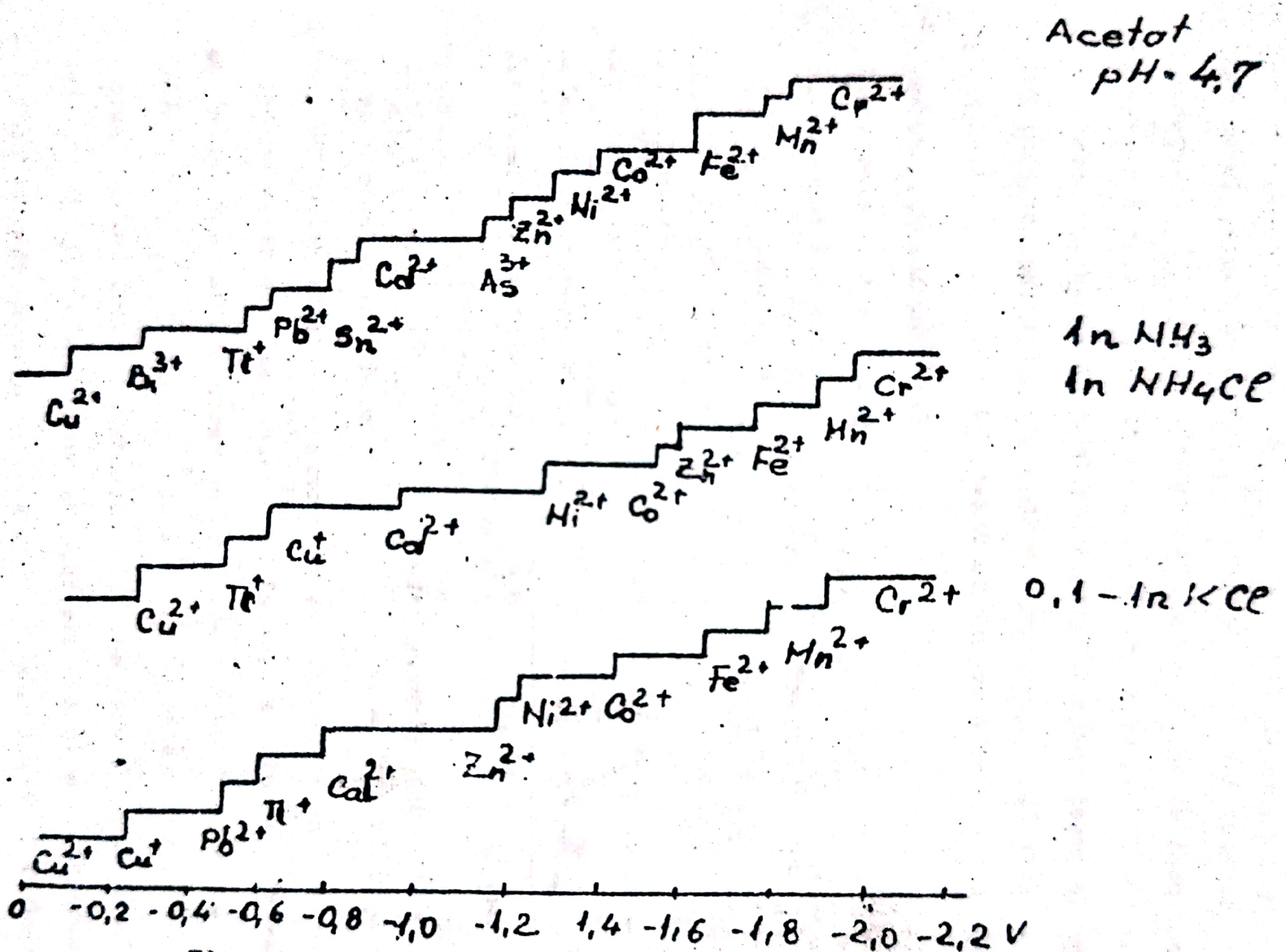


Fig.3.139. Spectre polarografice.

exemplificare se dau spectrele polarografice pentru o serie de ioni anorganici (fig.3.139). Astfel de tabele există şi pentru substanţele organice.

In scopul determinării lui $E_{1/2}$ se stabileşte, în primul rînd, punctul de pe curba polarografică căruia îi corespunde jumătate din valoarea curentului de difuziune limită ($\frac{i_d}{2}$) şi apoi se determină tensiunea corespunzătoare acestui punct.

Determinarea lui $\frac{i_d}{2}$ se face prin măsurarea treptei obţinute, aşa cum este arătat în fig.3.140.

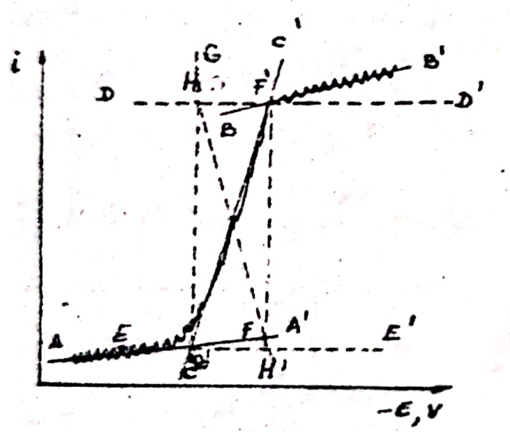


Fig.3.140. Determinarea potenţialului de semiundă.

Valoarea lui $E_{1/2}$ se exprimă faţă de electrodul de referinţă folosit sau se calculează faţă de un alt electrod standard.

In polarografie, ca electrod standard se foloseşte electrodul de calcomel saturat şi uneori cel de calomel normal.

In cazul cînd electrodul de referinţă nu este separat de soluţia de polarografiat (mercurul de pe fundul vasului) sau cînd potenţialul de joncţiune nu este cunoscut, sau în cazul în care electrodul de referinţă nu este destul de reproductibil (electrodul de sulfat mercuros), $E_{1/2}$ se măsoară faţă de $E_{1/2}$ al unei substanţe standard, a cărui valoare este cunoscută faţă de ECS sau faţă de ECN, în electrolitul suport folosit. In acest scop, pentru soluţii apoase, este indicat ionul talos al cărui $E_{1/2}$ este aproape independent de compoziţia soluţiei de bază (în lipsa agenţilor complecsanţi puternici -

- H_2SO_4 conc., EDTA etc.). Valoarea lui $E_{1/2}$ pentru Tl^+ este de -0,45 V/ECN şi de -0,49 V/ECS.

Determinarea precisă a $E_{1/2}$ se face pe baza reprezentării grafice a $\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - i} = f(E)$; $E_{1/2}$ se află la valoarea pentru care $\log \frac{\bar{i}}{i_d - i} = 0$ (fig.3.129).

3.6.7.2. <u>Analiza polarografică cantitativă</u>

Analiza polarografică cantitativă se bazează pe proporţionalitatea dintre curentul de difuziune limită şi concentraţia depolarizantului (3.144):

$$\bar{i}_d = kC$$

în care k este constanta lui Ilkovič.

Prin urmare, analiza polarografică cantitativă este legată de măsurarea înălţimii treptelor polarografice. Aceasta se realizează pe cale grafică, cu ajutorul unor procedee, care depind de forma undei şi sînt redate în fig.3.141. Cifrele indică succesiunea trasării liniilor auxiliare.

Concentraţia soluţiei se calculează din înălţimea treptelor, prin metode absolute şi metode relative.

A. După metodele absolute, concentraţia se calculează din ecuaţia lui Ilkovič, cunoscînd toate mărimile care determină constanta lui Ilkovič. Metoda este limitată de faptul că numai pentru puţini ioni, valorile lui D sînt cunoscute în condiţiile analizei polarografice, întrucît D depinde nu numai de natura depolarizantului, ci şi de prezenţa în soluţie a electroliţilor străini şi de alţi factori. Redăm mai jos valorile coeficienţilor de difuziune calculaţi pe baza datelor electrochimice (v.530 p.   ) şi verificaţi pe cale polarografică:

ionul	H^+	Tl^+	Pb^{2+}	Cd^{2+}, Zn^{2+}	Ni^{2+}
$D.10^5$	9,34	2,00	0,98	0,72	0,69

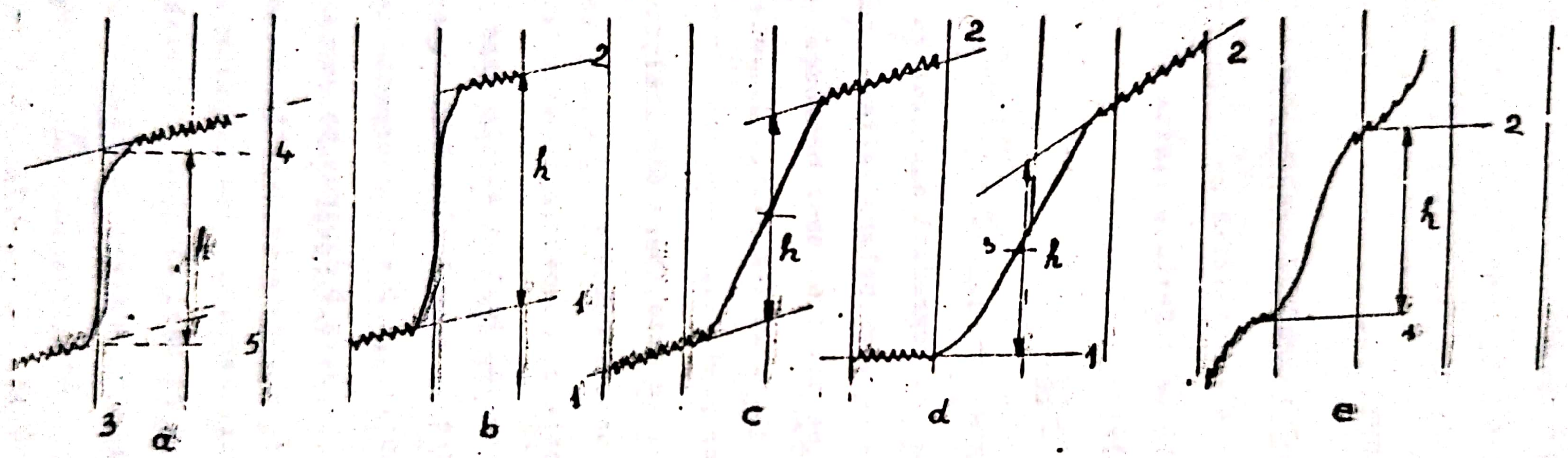


Fig.3.141. Metode grafice pentru determinarea înălţimii treptei polarografice.

In funcţie de mediu, valorile lui D pot varia în limite destul de mari. Astfel, pentru ionul Cu^{2+}:

	$D.10^5$
soluţie apoasă	0,714
" clorhidrică	0,733
" amoniacală	0,885

Lingane a propus o metodă semiabsolută de determinare a concentraţiei, folosind în calcule constanta curentului de difuziune I (= 607 $nD^{1/2}$) determinată experimental prin măsurarea curentului de difuziune la o concentraţie cunoscută a depolarizantului şi la o constantă determinată a capilarei:

$$(I = \frac{\overline{i_d}}{C\, m^{2/3}\, t_1^{\,1/6}}$$

Această constantă poate fi determinată în general, pentru diferite valori ale lui C, m, t_1 şi pentru diferiţi depolarizanţi şi electroliţi de bază. Ea este tabelată.

Astfel pentru determinarea concentraţiei după această metodă, este suficient să se determine mărimea curentului de difuziune limită şi valoarea constantei capilarei, iar K se ia din tabele:

$$C = \frac{\overline{i_d}}{I.m^{2/3}t^{1/6}}$$

B. După metodele relative, concentraţia se calculează, comparînd înălţimea treptei soluţiei de concentraţie necunoscută cu înălţimea treptei (treptelor) soluţiei etalon. Pentru aplicarea acestor metode este necesar ca polarografierea soluţiei de analizat şi a celor etalon să se facă în aceleaşi condiţii (aceeaşi capilară, acelaşi timp de picurare, acelaşi electrolit indiferent, aceeaşi temperatură, aceeaşi sensibilitate a galvanometrului etc.).

În funcție de modul cum se realizează compararea, se deosebesc mai multe metode:

1. <u>Metoda comparației</u>. Se compară înălțimea treptei soluției de analizat cu înălțimea treptei soluției etalon. În cazul în care se lucrează cu aceeași sensibilitate a galvanometrului rezultă:

$$\frac{C_x}{C_e} = \frac{h_x}{h_e}$$

de unde:

$$C_x = \frac{h_x}{h_e} \cdot C_e \qquad (3.197)$$

în care C_x și C_e - concentrația depolarizantului în soluția de analizat, respectiv, în soluția etalon, h_x, h_e - înălțimile treptelor polarografice ale soluției de analizat și respectiv, a soluției etalon.

2. <u>Metoda curbelor de etalonare.</u> Se construiește un grafic al variației curentului de difuziune limită (respectiv înălțimea treptei polarografice), în funcție de diverse concentrații ale depolarizantului, alese în domeniul de concentrație al probelor de analizat. Determinarea concentrației se face pe baza graficului obținut (fig.3.141, 3.142).

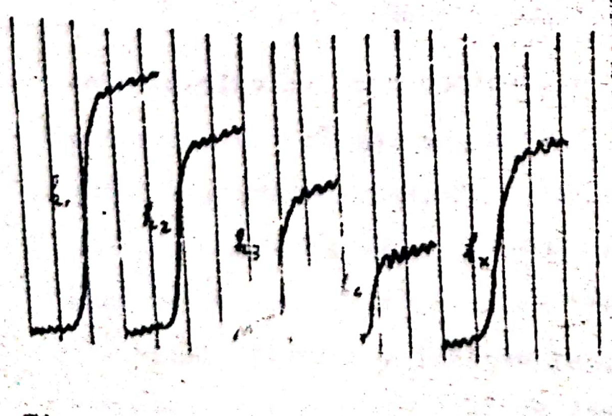


Fig.3.142.Variația înălțimii undei polarografice cu concentrația.

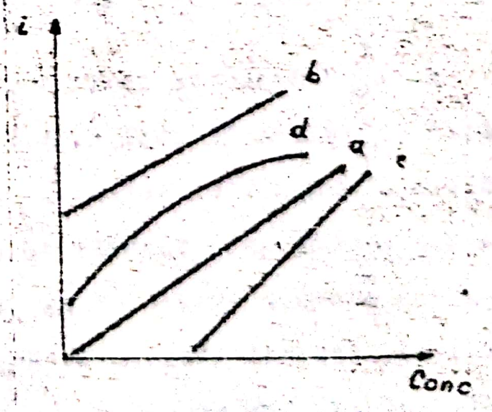


Fig.3.143. Tipuri de curbe de etalonare.

In general, în cazul unei proporționalități directe a curentului limită cu concentrația, se obține o dreaptă ce trece prin originea graficului (fig.3.143 curba a). In unele cazuri se obțin abateri de la proporționalitate. Astfel, dacă dependența $i_d = f(c)$ este reprezentată de o dreaptă care taie axa ordonatelor la valori pozitive ale acesteia (b), acest lucru indică suprapunerea peste treapta ionului analizat a treptei altui ion, care se reduce la potențiale mai pozitive. Deseori, în asemenea cazuri, este vorba de treapta oxigenului. In cazul în care se obține o dreaptă care taie axa absciselor (c), este o indicație că la concentrații mici există o perturbare a proporționalității directe. Dacă se obține o curbă (d) este o indicație că abaterea de la proporționalitate se află în domeniul concentrațiilor mari. In acest caz este indicat să se folosească soluții mai diluate. Metoda se poate aplica și în cazul în care nu există o proporționalitate riguroasă între curentul limită și concentrația depolarizantului. Un alt avantaj al metodei îl constituie faptul că ea se poate aplica, în general, pe intervale largi de concentrație.

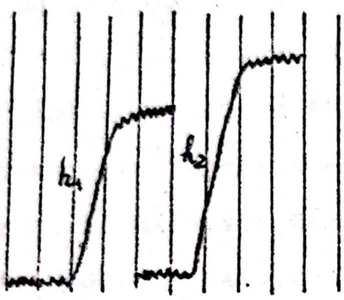
Un dezavantaj al metodei îl constituie necesitatea păstrării, riguros identice, a condițiilor în care se trasează polarogramele, respectiv, este necesară menținerea constantă a compoziției soluțiilor, precum și o standardizare riguroasă a funcționării capilarei.

Cu tot acest dezavantaj, metoda este simplă, rapidă găsindu-și o largă răspîndire în practica analizei polarografice cantitative.

3. <u>Metoda adaosului de soluție etalon.</u> Se polarografiază mai întîi un volum V din soluția de concentrație necunoscută c_x. (soluție de analizat + soluție de bază) și se determină înălțimea treptei obținute, h_1. Acestei soluții i se adaugă un

volum v din soluţia etalon de concentraţie C_e, se polarizează, şi se determină din nou înălţimea treptei, h_2 (fig.3.144). Concentraţia se calculează pe baza relaţiei (3.198).

$$c_x = \frac{C_e\ h_1}{h_2 + (h_2 - h_1)\frac{V}{v}} \quad (3.198)$$



Relaţia (3.198) se deduce pornind de la următoarele relaţii:

Fig.3.144. Metoda adaosului.

$C_x \cdot V$ = mg depolarizant în V ml soluţie introduşi în vasul polarografic;

$C_e \cdot v$ = mg " în v ml " adăugaţi peste volumul V;

$C_xV + C_e \cdot v$ = mg depolarizant în V + v ml;

$\frac{C_xV + C_e \cdot v}{V + v}$ = mg depolarizant/ml soluţie din vasul polarografic

$$\frac{C_x}{\frac{C_xV + C_ev}{V+v}} = \frac{h_1}{h_2}$$

Rezolvînd ultima relaţie se obţine relaţia (3.198). Metoda prezintă avantajul că rezultatele nu depind de condiţiile de funcţionare a capilarei. In schimb se presupune o liniaritate perfectă între înălţimea undei şi concentraţia soluţiei.

4. <u>Metoda etalonului intern.</u> Această metodă se mai numeşte şi metoda "ionului pilot". Ea constă în a adăuga soluţiei de concentraţie necunoscută o cantitate cunoscută din ionul de referinţă (ion pilot), care dă o undă distinctă şi bine definită.

Soluţia astfel preparată se polarografiază. Concentraţia se calculează, fie pe baza relaţiei:

$$\frac{h_x}{h_{ion\ pilot}} = \frac{n_x D_x^{1/2} C_x}{n_{ion\ pilot} D_{ion\ pilot}^{1/2} C_{ion\ pilot}} = k \frac{C_x}{C_{ion\ pilot}} \qquad (3.199)$$

în care k se poate determina experimental, folosind un amestec etalon din cei doi ioni, în soluţia de bază aleasă, fie, pe baza graficului $\frac{h_x}{h_{ion\ pilot}} = f(C_x)$, construit cu o serie de soluţii etalon care conţin aceeaşi cantitate din ionul pilot şi cantităţi cunoscute dar diferite din ionul de determinat. Soluţiei de analizat i se adaugă aceeaşi cantitate din ionul pilot.

Aşa se poate determina concentraţia plumbului, folosind cadmiu drept ion pilot. De asemenea, taliul şi cobaltul pot fi dozaţi prin această metodă, folosind zincul drept ion pilot.

Metoda are avantajul că se elimină erorile datorate variaţiei temperaturii şi a altor parametrii experimentali.

Ea are însă o aplicaţie limită, întrucît există puţini ioni care dau unde nete pentru a servi etaloane interne. Faţă de alte metode de analiză, metoda polarografică oferă posibilitatea efectuării simultane a analizelor calitative şi cantitative a mai multor depolarizanţi. Determinările se pot repeta de mai multe ori pe aceleaşi probe şi în volume mici.

Cu ajutorul metodei polarografice se pot determina concentraţii cuprinse între 10^{-2} şi 10^{-6} M, cu o eroare de ± 1 la $\pm 2\%$, în domeniul de 10^{-3}-10^{-4} M şi de $\pm$ 5% pentru 10^{-5}- 10^{-6} M.

Selectivitatea metodei polarografice este funcţie de alegerea corectă a soluţiei de bază. De multe ori, în aceeaşi soluţie de bază, se pot determina 3-4 depolarizanţi. Interferenţele se

pot limita, acţionînd asupra pH-ului soluţiei, sau adăugînd substanţe complexante, care influenţează $E_{1/2}$. Dacă prin asemenea procedee nu se pot elimina interferenţele, se apelează la metode analitice de separare (extracţie, cromatografie, separări la potenţial constant etc.).

<u>Reproductibilitatea</u> metodei polarografice este optimă, cînd se lucrează cu electrodul picător de mercur (reîmprospătarea continuă a picăturii). In cazul electrozilor metalici solizi, reproductibilitatea este redusă, din cauza transformării continui a suprafeţei electrodului.

Metoda se aplică atît la dozarea ionilor metalici, din materiale extrem de complexe (oeţluri, fonte, aliaje, substanţe biologice, alimente etc.), cît şi la dozarea şi cercetarea substanţelor organice active polarografic (aldehide, cetone, compuşi nitro etc.).

Pentru dozarea substanţelor polarografic inactive, se pot folosi următoarele metode indirecte.

a. <u>Metoda de precipitare</u>

Ionul inactiv se precipită cu un ion activ polarografic. Precipitatul format se separă şi se solvă într-un electrolit corespunzător, iar ionul activ rezultat din solvirea precipitatului se dozează polarografic şi pe baza reacţiei se determină cantitatea de ion inactiv. De exemplu, SO_4^{2} poate fi precipitat sub formă de $PbSo_4$, care apoi e solvit în acetat de amoniu şi Pb^{2+} e determinat polarografic.

b. <u>Metoda convertirii într-un compus activ polarografic</u>. Substanţa de studiat e convertită într-un compus activ, care apoi se determină polarografic. De exemplu, glicolii pot fi convertiţi în aldehide active polarografic.

c. <u>Măsurarea cantităţii de reactiv consumată</u>. Compusul in-

activ poate fi determinat printr-o reacţie cu un compus activ, care, în urma reacţiei, se transformă într-un produs inactiv. Scăderea concentraţiei compusului activ constituie o măsură a substanţei inactive.

d. Metode de deplasare. De exemplu, Ca^{2+} poate fi determinat prin reacţia cu Zn EDTA, în care Zn este deplasat de către Ca^{2+} şi determinat polarografic.

Polarografia poate fi folosită la automatizarea şi controlul producţiei. In acest scop, soluţiile de controlat curg încet între electrodul picător de mercur (sau un electrod de platină) şi electrodul de referinţă. Potenţialul electrodului polarizabil este menţinut la curentul limită al componentului soluţiei controlate. Schimbările curentului sînt transmise la regulatorul automat de concentraţie, care reglează concentraţia la valoarea ei normală.

Polarografia a fost asociată cu metoda cromatografică - cromato-polarografie - permiţînd controlul eluantului din coloana cromatografică. In acest scop Kemula a construit un dispozitiv redat în fig.3.145.

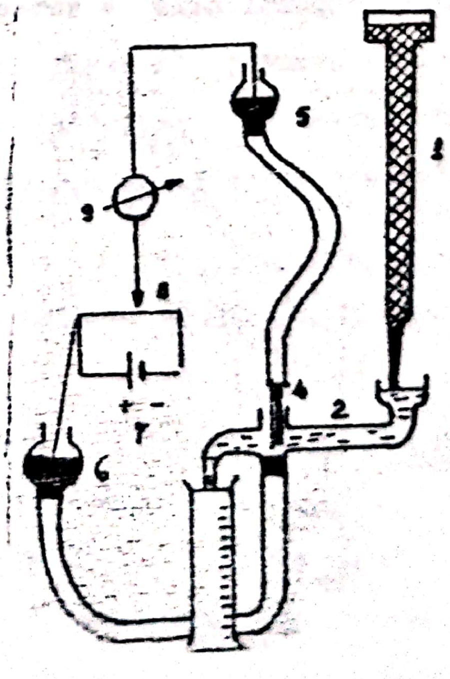


Fig.3.145.

Dispozitiv pentru metoda cromato-polarografie după Kemula: 1-coloană cromatografică; 2-vas electrolitic; 3-cilindru gradat; 4-electrod picător de mercur; 5-rezervor cu mercur catodic; 6-rezervor cu mercur anodic; 7-acumulator; 8-potenţiometru; 9- galvanometru.

3.6.8. Variante ale polarografiei (Tehnici polarografice noi)

În scopul îmbunătățirii sensibilității polarografiei clasice, precum și în vederea lărgirii sferei de aplicabilitate, au fost elaborate o serie de noi procedee polarografice.

1. Polarografia diferențială

Această metodă constă în folosirea unui montaj format din doi electrozi de mercur picători, identici, cu picături sincronizate, introduși în două soluții: una conține soluție de analizat, iar alta electrolitul de bază și ionii care interferă, în aceeași concentrație ca și în soluția de analizat. La ambii electrozi se aplică același potențial și se determină curentul, care, în aceste condiții, corespunde diferenței de concentrație a depolarizantului în cele două soluții. Metoda prezintă avantaj în cazul determinării urmelor în prezența unui exces mare de depolarizanți, în special cu potențiale mai pozitive.

2. Polarografia derivată

In polarografia derivată se obțin curbele derivate, $\frac{di}{dE} = f(E)$, care prezintă un maxim ascuțit la $E_{1/2}$ și a cărui înălțime este proporțională cu concentrația depolarizantului. Metoda prezintă avantaj în cazul determinării simultane a mai multor depolarizanți cu potențiale de semitreaptă foarte apropiate (diferențe mai mici de 0,1 V) (fig.3.146).

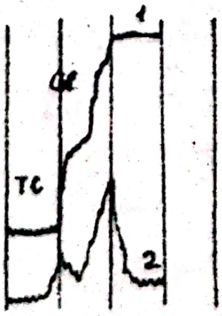


Fig.3.146.

Polarograma obișnuită (1) și derivată (2) a unei soluții de $Tl^{+} + Cd^{2+}$.

Sensibilitatea metodei derivate este cu 1-2 ordine mai mică, comparativ cu metoda clasică. Polarografele moderne permit trasarea curbelor i-E și $\frac{di}{dE}$ - E.

3. Polarografia oscilografică (Oscilopolarografie)

Sub această denumire sînt cuprinse o serie de tehnici, în care curbele curent-tensiune se observă pe ecranul unui oscilograf catodic. Deosebirea principală dintre oscilopolarografie și polarografie constă în faptul că variația tensiunii la electrodul polarizabil, în domeniul de potențial cercetat, are loc mult mai repede(~ 10 V/s),decît în polarografie (0,1 V/s).

Acest lucru permite studierea unor procese care se petrec foarte repede la electrod. De asemenea,în oscilopolarografie sensibilitatea poate fi ridicată mult,întrucît curentul maxim pe o polarogramă poate fi de cîteva ori mai mare decît curentul de difuziune obținut în cazul unei polarograme. Pentru sesizarea unor astfel de variații ale tensiunii și ale curentului se folosesc aparate cu inerție mică. Cel mai indicat în acest scop este oscilograful.

In general, principiul de funcționare al unui oscilograf electronic, constă în faptul că fasciculul îngust de electroni din tubul catodic, trece printre două perechi de plăcuțe (plăcuțe de deflexie) perpendiculare între ele. O pereche de plăci deviază fasciculul pe direcție orizontală și altă pereche, îl deviază pe direcție verticală.

Pe ecranul oscilografului se obțin curbe, ale căror forme depind de tehnica de lucru folosită. In general, procedeele oscilopolarografice, pot fi clasificate în două grupe:

a) procedee în care se urmărește intensitatea curentului în funcție de tensiunea aplicată, denumite, în general, - oscilopolarografie cu impulsuri de tensiune sau mai recent oscilo-

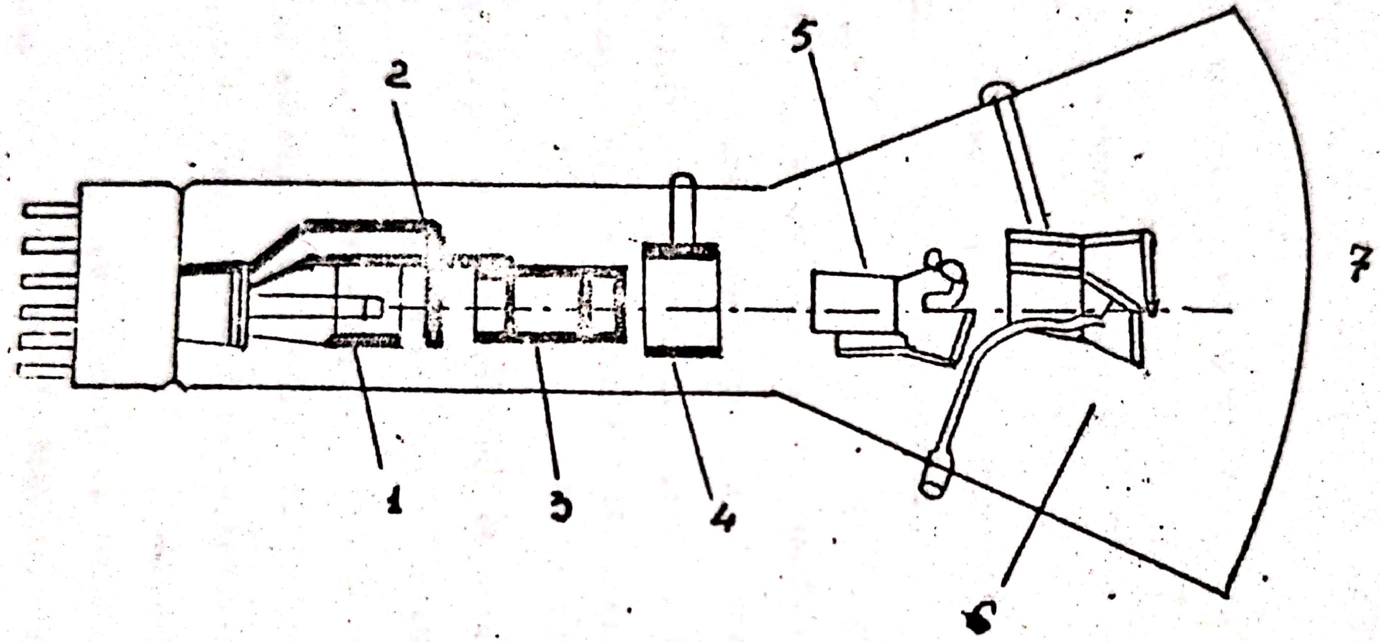


Fig.3.147. Oscilograf electronic: 1 – catod; 2 – electrod de comandă; 3 – primul anod; 4 – al doilea anod; 5 şi 6 – plăcuţele de deflexie; 7 – ecranul fluorescent.

polarografie cu tensiune alternativă;

b) procedee în care se urmărește potențialul electrodului polarizat în funcție de timp, folosind ca tensiune de polarizare curent alternativ. Metoda se numește oscilopolarografie cu curent alternativ.

In oscilopolarografie cu tensiune alternativă, tensiunea reprezintă variabila independentă. Aceasta poate fi, în principiu, orice funcție de timp. In practica oscilopolarografică s-au folosit două forme: tensiunea sinusoidală și tensiunea care variază liniar în timp. Primele cercetări s-au efectuat cu tensiune sinusoidală, de o amplitudine suficient de mare ca sa acopere întregul domeniu de potențial cercetat. Ulterior s-au folosit tensiuni care variază liniar cu timpul: tensiunea "dinte de ferestrău", tensiune "triunghiulară" ș.a. (fig.3.1).

Pentru a se obține curbe staționare, la folosirea electrodului picător de mercur, este necesar ca polarizarea picăturii să se efectueze la sfîrșitul timpului de viață a acesteia, cînd variația suprafeței poate fi neglijată (fig.3. 148)

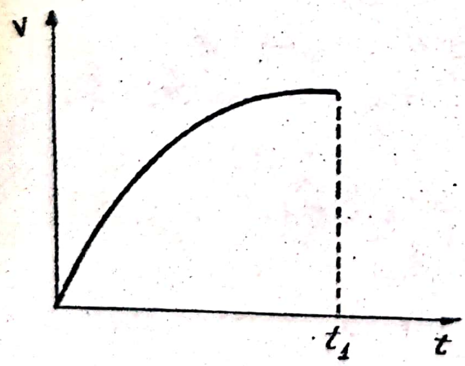


Fig. 3.148. Variația mărimii picăturii în timp.

Astfel, Randes, folosind un electrod de mercur picător, cu timpul de picurare de 7 secunde și în loc de tensiune dinte de ferestrău, impulsuri de tensiune de aceeași formă (tensiune dinte de ferestrău cu intervale (fig. 3.149) astfel alese ca în primele 5-6 secunde ale formarii picăturii, tensiunea aplicată să fie zero, pentru ca apoi să crească la 0,5 sau 1 V, cu o viteză de 0,5 V/s și în momentul desprinderii să revină instantaneu la zero, a obținut curbe de forma celor din fig.3.150.

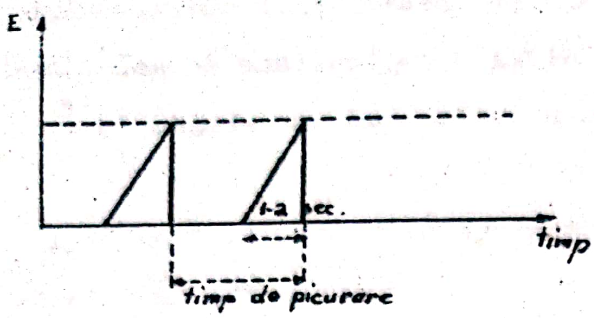


Fig. 3.149. Impulsuri de tensiuni dinte de ferestrău cu intervale.

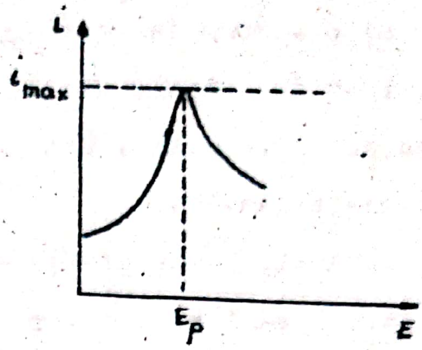


Fig. 3.150. Oscilograma de reducere a unei soluții de Pb^{2+} $2,5 \cdot 10^{-4}$M, în KCl.

Inălțimea maximă a picului este direct proporțională cu concentrația depolarizantului, iar potențialul corespunzător maximului caracterizează natura acestuia.

Pentru procese reversibile Sevcik și Randles au dedus următoarea ecuație a dependenței curentului de concentrația depolarizantului:

$$i_{max_{\mu A}} = K\, n^{3/2}\, D^{1/2}\, S\, v^{1/2}\, C \qquad (3.200)$$

unde:

S - suprafața electrodului; n - numărul de electroni implicați în reacția de electrod; D - coeficientul de difuziune; v - viteza cu care variază tensiunea; C - concentrația; k - constantă de proporționalitate, care a fost verificată în practică pentru o serie de ioni Pb^{2+}, Tl^{-}, Cd^{2+} etc.

La determinarea unui depolarizant în concentrație mai mică, în prezența unor depolarizanți în concentrații mai mare, cu potențiale de reducere mai negative, linia de zero a oscilogramei poate deforma (denatura) oscilograma. Se obțin rezultate mai bune în astfel de cazuri, dacă se folosesc metodele diferențială sau derivată (fig.3.151).

Sevcik și Dalahay au utilizat pentru polarizarea electrodului o tensiune"dinte de ferestrău"simetric numită și tensiune

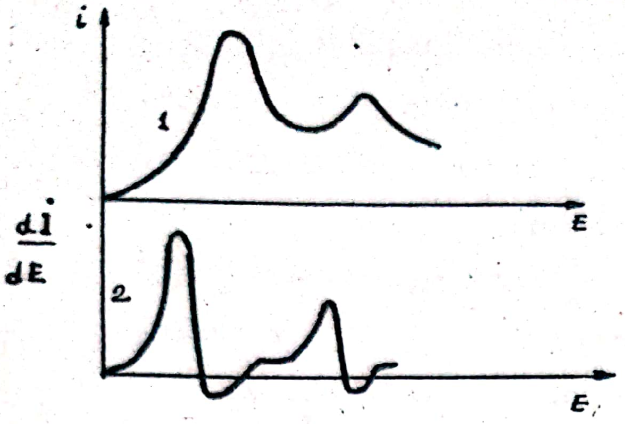


Fig. 3.151. Curba oscilografică: curent-tensiune (1) curba derivată (2).

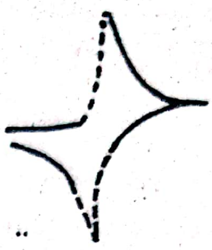


Fig. 3.152. Curba oscilopolarografică obținută cu tensiune triunghiulară într-o soluție 2-10^{-3}M Tl^{+}, în 2 M Na_2SO_4.

"triunghiulară", care crește cu o anumită viteză de la zero la E volți, apoi descrește cu aceeași viteză la zero (fig.3.1).

Polarograma oscilografică obținută în aceste condiții prezintă două ramuri, una catodică, corespunzătoare creșterii tensiunii aplicate și alta anodică, corespunzătoare descreșterii (fig. 3.152).

In cazul oscilopolarografiei în curent alternativ, intensitatea curentului care străbate celula, reprezintă variabila independentă și se analizează comportarea potențialului electrodului polarizabil, funcție de aceasta intensitate, respectiv funcție de timp, cu care intensitatea curentului se găsește într-o dependență bine determinată.

Principiile acestei metode au fost stabilite de către Heyrovsky și Forejt (vezi monografia Oscilographika polarografie, de Heyrovsky și Forejt, Praha 1953), fiind metoda oscilopolarografică cea mai folosită.

In cazul acestei metode, prin celula de electroliză se trece un curent alternativ de amplitudine și freovență constante și pe ecranul oscilografului se urmărește variația potențialului

electrodului picător de mercur. Pentru a deplasa domeniul de potențial al electrodului spre valori mai negative, prevenind astfel dizolvarea puternică a mercurului, peste curentul alternativ se suprapune un curent continuu.

Folosindu-se un montaj în care diferența de potențial dintre electrodul picător de mercur și electrodul de referință (electrod de mercur cu suprafață mare), amplificată, este aplicată la plăcile de deflexie verticală ale oscilografului, iar plăcile de deflexie orizontală, fiind legate la baza de timp a oscilografului, sincronizată cu frecvența curentului alternativ, se obțin pe ecranul oscilografului, curbe în coordonate potențial-timp (fig.3.153).

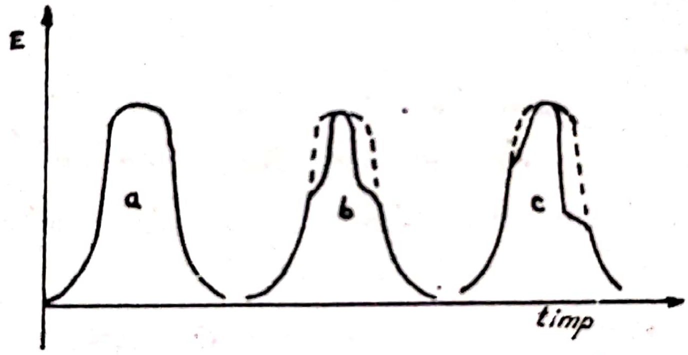


Fig.3.153. Curbe oscilografice: E - timp:
a - oscilograma soluției de bază; b - oscilograma soluției de bază cu un depolarizant (proces reversibil); c - oscilograma soluției de bază cu un depolarizant (proces ireversibil).

Dozările se pot face prin trei procedee:

- măsurarea suprafeței inciziei;
- măsurarea depărtării vîrfului inciziei de axa potențialelor;
- titrarea prin comparație.

In metoda titrării prin comparație, pe ecranul oscilografului se urmăresc două curbe $\frac{dE}{dt} = f(E)$, prima pentru so-

luția de cercetat, a doua pentru soluția de comparație. Aceasta din urmă se realizează prin adăugarea la soluția de bază, cu ajutorul unei biurete, a unei soluții etalon. In cazul cînd cele două soluții sînt identice, cele două oscilograme se acoperă perfect prin suprapunere.

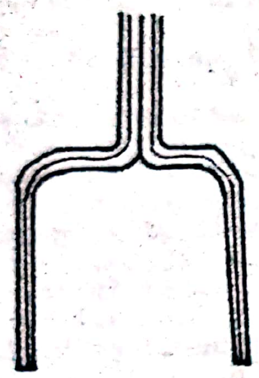


Fig. 3.154. Electrodul picător de mercur cu două capilare, pentru titrări prin comparație.

Practic, se utilizează două celule de electroliză și o capilară dublă (fig. 3.154), al cărei timp de picurare este sincronizat cu ajutorul unui ciocănitor electromagnetic. Asemănător titrărilor amperometrice, pot fi efectuate și titrări oscilopolarografice. Pentru aceasta, soluției care conține ionul de dozat, i se adaugă reactiv de titrare pînă dispare incizia caracteristică ionului respectiv (r.- de precipitare).

Prin această metodă pot fi analizate și substanțe organice care nu se reduc sau nu se oxidează pe electrodul picător de mercur (alcooli alifatici, acizi grași, esteri etc.), pe baza inciziilor caracteristice ce apar pe oscilopolarogramă, ca urmare, a schimbării bruscе a capacității stratului dublu electric, datorită adsorbției sau desorbției acestor substanțe la un anumit potențial.

Pentru obținerea curbelor oscilopolarografice s-au construit polarografe speciale, denumite polarografe oscilografice.

In literatura de specialitate sînt descrise mai multe tipuri de astfel de polarografe. Foarte comod este aparatul construit în Cehoslovacia, la propunerea lui Heyrovsky și Forejt.

denumit "Polaroscop P 576" în care sînt reunite toate elementele necesare pentru polarografia oscilografică. Acest aparat redă pe ecranul tubului catodic funcţia $\frac{dE}{dt} = f(E)$. Pentru măsurări cantitative aparatul este prevăzut cu un dispozitiv cu care se poate obţine, pe ecranul fluorescent, odată cu oscilopolarograma, o axă luminoasă ce poate fi deplasată cu un potenţiometru calibrat şi cu ajutorul căreia se poate măsura cu exactitate depărtarea vîrfului inciziei de axa potenţialelor. Pentru realizarea unei picurări constante a electrodului picător de mercur, polaroscopul este prevăzut cu un accesoriu, care permite desprinderea forţată a picăturii şi asigurarea unui timp de picurare reproductibil şi reglabil în domeniul de 1-7 secunde. Desprinderea forţată a picăturii se realizează cu ajutorul unui ciocănitor electromagnetic, care loveşte capilara în ritmul dorit, asigurînd astfel picurarea constantă a electrodului. Oscilopolarograme staţionare pe ecranul fluorescent se pot obţine şi cu ajutorul electrodului cu jet de mercur, la care mercurul curge în soluţie oblic, de jos în sus, sub presiunea unei coloane de mercur de 30-50 cm. Electrodul se caracterizează printr-o mare viteză de scurgere a mercurului.

In literatură sînt descrise şi alte tehnici ale oscilopolarografiei, în special ale oscilopolarografiei în curent alternativ: polarografie în tensiune sinusoidală supraimpusă (sine wave polarography), polarografie în undă patrată, polarografie cu impulsuri etc.

<u>Oscilopolarografie cu tensiune sinusoidală.</u> Peste o tensiune continuă şi crescătoare, aplicată electrodului picător de mercur, se suprapune o tensiune sinusoidală, de slabă amplitudine (5-50 mV) şi de frecvenţă, de asemenea, slabă (1-20 Hz). In acest caz, curentul care trece prin celulă este format din de-

uă părţi - o parte continuă, legată de potenţialul mediu de electroliză, şi o parte alternativă. Un filtru convenabil permite să se măsoare numai componenta alternativă, în funcţie de potenţialul mediu impus electrodului. Curbele au formă de picuri (fig. 3.155)a căror înălţime este proporţională cu concentraţia depolarizantului, conform relaţiei:

$$i_{max} = K n^2 D^{1/2} ESC \qquad (3.201)$$

unde K - constantă;

E - amplitudinea tensiunii alternative, în V;

S - suprafaţa electrodului, în cm^2.

(Celelalte mărimi au semnificaţia obişnuită).

Puterea de rezoluţie a metodei este mai bună decît a polarografiei clasice; apar picuri distincte şi pentru o diferenţă de 40 mV între potenţialele de semiundă a doi depolarizanţi, care se găsesc în concentraţii apropiate.

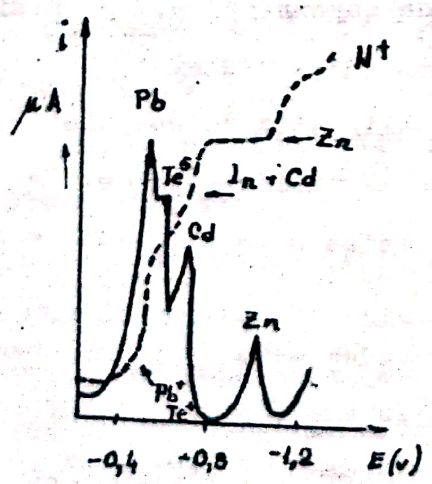


Fig. 3.155.
Polarograma clasică (curba punctată) şi polarograma cu tensiune alternativă (curba continuă) a unui amestec de: Pb^{2+}, Tl^{+}, In^{3+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}, fiecare 10^{-3} M, în HCl 0,1 M.

Aparatele sînt înzestrate cu dispozitive cu ajutorul că-rora se aplică tensiunea la sfîrşitul timpului de viaţă a picăturii.

Oscilopolarografie cu undă patrată. In principiu metoda constă în următoarele: peste o tensiune continuă aplicată electrodului picător de mercur şi electrodului de referinţă, tensiune ce variază liniar, acoperind domeniul de potenţial în care se desfăşoară reacţiile electrochimice studiate, se suprapune o tensiune pătrată, de amplitudine slabă ($\leq$ 32 mv). Deci, peste regimul staţionar dat de tensiunea continuă, se suprapune un regim nestaţionar, dat de tensiunea alternativă. Curentul de electroliză va fi format, prin urmare, din două componente – o componentă legată de potenţialul electrodului, dat prin relaţia $i = f(E)$ şi o componentă alternativă.

Cu ajutorul unui filtru convenţional se măsoară numai componenta alternativă, care la rîndul ei reprezintă suma a doi curenţi- curentul faradic de electroliză şi un curent de capacitate, datorită undei patrate suprapuse.

Se obţin curbe de forma celor din fig.3.156 , al căror pic este direct proporţional cu concentraţia, iar poziţia picului caracterizează natura depolarizantului.

Metoda are mari posibilităţi, atît în domeniul analizei cantitative, cît şi pentru studii fizico-chimice. In cazul proceselor reversibile, sensibilitatea este ridicată , $4 \cdot 10^{-8}$ M pentru $n = 2$.

Puterea de rezoluţie a metodei este de 40 mv, pentru raportul de concentraţie, care, în unele cazuri, poate atinge 1:50.000. Dezavantajul metodei constă în faptul că aparatura este complicată şi scumpă.

Polarografia cu impulsuri (Pulse polarography). Această metodă a apărut ca urmare a încercărilor de a îmbunătăţi per-

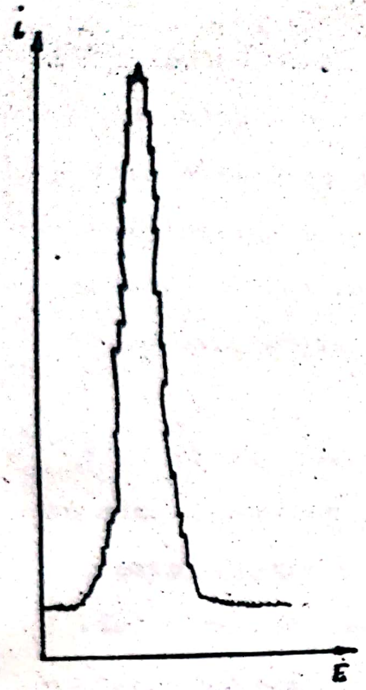


Fig. 3.156. Oscilopolarogramă în undă patrată.

formanţele metodei polarografice în undă patrată. In acest caz, în locul tensiunii patrate, se aplică electrodul picător de mercur, peste tensiunea continuă, o serie de impulsuri de lungă durată, fiecare impuls,producîndu-se la un anumit moment al vieţii picăturii (de exemplu la 2 s de la căderea picăturii precedente) şi se măsoară componenta alternativă a curentului ce trece prin celula de electroliză. Componenta continuă a curentului se elimină cu ajutorul unui filtru special, iar componenta capacitivă, prin efectuarea măsurătorilor în timpul a 10-20 ms, care preced sfîrşitul impulsului (momentul cînd valoarea curentului capacitiv este neglijabilă).

Metoda se aplică în două variante:

a) polarografie pulsatorie, în care se înregistrează curbele normale ale dependenţei curentului de tensiunea aplicată (tensiune continuă).

b) polarografie pulsatorie derivată, în care se înregistrează curbele derivate.

In oscilopolarografia cu impulsuri, cu curbe normale. potenţialul rămîne constant la baza undei şi fiecare picătură de mercur care se formează este lăsată să crească o perioadă de timp la potenţialul iniţial, după care se aplică un impuls rectangular, cu o durată de 50 ms. . Curentul se măsoară la 40 ms. ,după aplicarea impulsului,pentru a permite curentului capacitiv să se micşoreze.

Fiecare picătură care urmează este polarizată cu un impuls carecum mai mare. Curba obţinută în coordonate i-E este identică cu cea din polarografia clasică, dar curentul limită este mai mare, deoarece gradientul de concentraţie, în momentul măsurării, este mult mai mare. Pentru reacţii reversibile limita de sensibilitate este de 10^{-7} M (pentru cele ireversibile, de 3,5 ori mai mică).

In cazul polarografiei pulsatorie derivate, impulsurile de tensiune (constante) se suprapun peste un potenţial care se schimbă lent (~ 1 mv/s), iar diferenţa de curent între picăturile care se succed este reprezentată faţă de potenţial. Performanţele metodei sînt superioare; pentru sisteme reversibile, limita de detecţie ajunge la 10^{-9} M, fiind de patru ori mai sensibilă decît polarografia cu tensiune patrată şi de 1000 ori decît metoda clasică.

Puterea de rezoluţie a metodei este, de asemenea, superioară, depinzînd de amplitudinea impulsului. Astfel, în cazul folosirii unor impulsuri de 7 mv, selectivitatea este mărită, punîndu-se în evidenţă doi depolarizanţi ale cărora $E_{1/2}$ diferă cu 30 mv.

Un alt avantaj al metodei constă în posibilitatea determinării depolarizanţilor cu potenţiale de reducere mai negative, în prezenţa depolarizanţilor cu potenţiale mai pozitive, în raport de 1:10^4.

"<u>Tast-polarografie sau polarografie intermitentă</u>." In această metodă se foloseşte un potenţial care variază liniar, ca şi în polarografia clasică, însă curentul înregistrat corespunde unui interval scurt, care precede căderea fiecărei picături. Curba obţinută este de forma celei obţinute în polarografia cu impulsuri (fig. 3.157). Pentru efectuarea metodei Kronenberger şi colab. au construit un polarograf, care

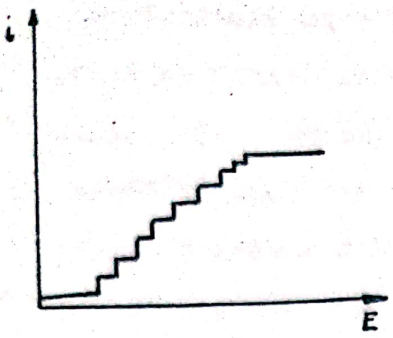


Fig. 3.157. Curba i-E în "Tast-polarografie".

înregistrează curentul cu puţin timp înainte de căderea picăturii. Prin aceasta se înlătură influenţa curentului de încărcare (acesta scade cu timpul). De asemenea, prin acest procedeu se elimină variabile bruşte ale curentului în apropierea începutului formării picăturii şi deci, nu este necesar să fie atenuate oscilaţiile.

3.6.9. Polarografia sau voltmetria prin dizolvare anodică (Stripping analysis)

Această variantă a polarografiei s-a dezvoltat tot din dorinţa de a mări sensibilitatea polarografiei clasice. Ea cuprinde două etape. In prima etapă substanţa de dozat se concentrează printr-o depunere electrolitică, sub formă de amalgam sau sub formă de depozit solid, pe un electrod adecvat. Această etapă este etapa concentrării substanţei.

In a doua etapă, substanţa depusă este readusă din nou în soluţie prin dizolvare anodică. Această etapă este etapa redizolvării electrolitice, care în acelaşi timp, este şi etapa determinării cantitative.

Atît etapa concentrării, cît şi cea a dizolvării, pot fi exhaustive, cînd se depune şi se redizolvă întreaga cantitate de substanţă de dozat, sau neexhaustive, cînd în una din aceste etape sau în ambele, se angajează numai o fracţiune bine determinată din această substanţă.

In practică se preferă o concentrare electrochimică necantitativă, cronometrată, în condiţii bine determinate de potenţial, agitare, temperatu.. mediu etc.

Concentrarea substanţei se face printr-o preelectroliză la potenţial constant, corespunzător curentului limită de difuziune, într-o soluţie de bază adecvată. In general, potenţialul de electrodepunere se fixează cu 300-400 mv mai negativ decît $E_{1/2}$ al ionului metalic de dozat, dar în mediu neutru nu poate fi mai negativ de -1,5 V, iar în mediu acid, mai negativ de -1,2 V, faţă de ESC.

Pentru a mări viteza depunerii, se recomandă agitarea soluţiei. Timpul necesar electrodepunerii se alege funcţie de diluţia soluţiei, fiind cu atît mai lung cu cît soluţia este mai diluată (de exemplu 5 minute pentru o soluţie 10^{-6} M şi 60 minute pentru o soluţie de 10^{-9} M). Alegerea timpului de electroliză se face şi în funcţie de electrodul de lucru folosit, fiind, în general, mai mare în cazul unui electrod de mercur cu picătură suspendată, faţă de un electrod solid amalgamat (film de mercur pe un substrat metalic-de exemplu, de platină).

Pentru electrodepunere se pot folosi, în general, următoarele reacţii electrochimice:

- depunerea unui metal pe mercur, prin formare de amalgam;
- depunerea unui metal pe un electrod solid;
- oxidarea anodică a electrodului de lucru în soluţia în care ionii formaţi (de exemplu Ag^{+}) dau precipitat cu ionii din soluţie (de exemplu cu Cl^{-})

Dacă ionul metalic, ce se concentrează pe picătura de mercur a electrodului, formează amalgam, concentraţia amalgamului format se poate reda cu formula aproximativă, dedusă de Delahay şi colaboratori:

$$C_{amalgam} = \frac{3\,it}{4\pi\, nFr_0^3} \qquad (3.202)$$

unde $C_{amalgam}$ = concentraţia metalului în amalgam;

i - intensitatea curentului de preelectroliză;

t - timpul de preelectroliză;

r_0 - raza picăturii de mercur.

O depunere cantitativă (totală) se efectuează pînă cînd curentul de electroliză scade la valoarea curentului rezidual. După timpul fixat de electroliză, agitarea soluţiei se opreşte, pentru echilibrare (curentul descreşte la valoarea curentului de difuziune staţionar) şi se continuă electroliza încă 30 secunde. Oxigenul trebuie eliminat din soluţie.

Se trece apoi la etapa redizolvării electrolitice a depozitului obţinut, care este totodată şi etapa determinării cantitative propriu-zise. Aceasta se realizează prin deplasarea potenţialului electrodului de lucru spre valori pozitive, cînd metalul depus se dizolvă din nou (electroliză inversă). Curba i-E se înregistrează cu ajutorul unui polarograf (fig. 3.158).

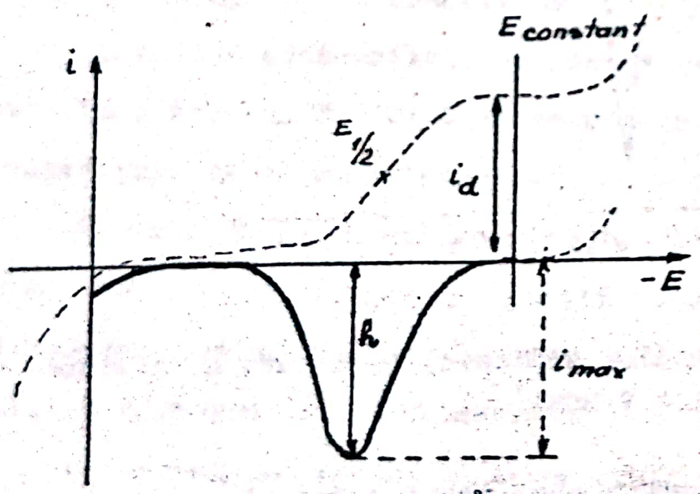


Fig. 3.158. O reprezentare schematică a analizei prin dizolvare anodică.

Ea prezintă maxime corespunzătoare proceselor de dizolvare anodică a metalelor. Adîncimea picului este proporţională cu concentraţia metalului din amalgam, care la rîndul ei, este proporţională, în condiţii date de preelectroli-

ză, cu concentrația ionului respectiv în soluție,conform relației (3.200):

$$i_p = K\ S\ n^{3/2}\ D^{1/2}\ v^{1/2}\ C$$

în care C – concentrația metalului în amalgam ($mol.l^{-1}$).

Metoda este foarte sensibilă. Ea permite decelarea unor impurități din reactivi de puritate maximă accesibili în comerț. Precizia și exactitatea ei sînt de asemenea foarte bune: pentru concentrații de 10^{-6} – 10^{-8} M, eroarea relativă uzuală este de 1-5%. Metoda permite dozarea simultană a mai multor componenți,în concentrații comparabile (fig. 3.159).

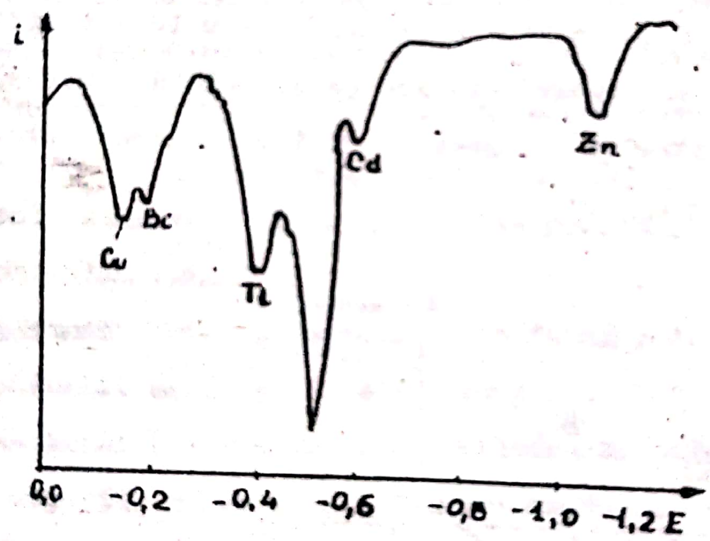


Fig. 3.159. Curba anodică stripping (3 minute de preelectroliză la potențial -1,4 V/ECS.

In cazul în care unul dintre ionii metalici se găsește în mare exces și potențialul la care apare minimul său de oxidare este mai negativ decît al celorlalți ioni, atunci se determină mai întîi acest metal, cu un timp de preelectroliză mai scurt, apoi, într-o dozare ulterioară, se depun ceilalți ioni cu un timp de preelectroliză mai lung și la un potențial mai puțin

negativ decît al metalului în exces.

Metoda se pretează şi la determinarea anionilor. In acest caz, preelectroliza se face cu electrodul de lucru la anod, cînd pe suprafaţa lui se formează combinaţii greu solubile, de exemplu de mercur. La polarizare catodică ulterioară pe curba i-E apar maxime corespunzătoare reducerii combinaţiilor respective. Inălţimea maximelor este proporţională cu concentraţia anionilor din soluţie. Astfel se pot doza ionii Cl^-, Br^-, I^-, în concentraţii de 10^{-5}, 10^{-6}, respectiv 10^{-7} M.

La dozările cantitative pot fi utilizate, în general, următoarele metode:

- metoda curbelor de etalonare;
- metoda adaosurilor;
- metoda culometrică.

La metoda curbelor de etalonare se analizează soluţiile de concentraţie crescînde ale unui ion dat şi se reprezintă adîncimea minimelor (respectiv înălţimea maximelor în cazul dozării anionilor) în funcţie de concentraţie.

La metoda adaosurilor, se adaugă soluţiei o cantitate cunoscută a ionului de dozat şi se repetă, în condiţii identice, preelectroliza şi înregistrarea curbei de oxidare.

In cazul metodei culometrice, cantitatea de substanţă se determină prin măsurarea cantităţii de electricitate care a trecut prin celula de electroliză în timpul oxidării amalgamului, cu ajutorul unui culometru.

Determinările cantitative ,în etapa redizolvării electrolitice, pot fi efectuate şi cu alte tehnici de lucru: polarografie în curent alternativ, polarografie cu unde patrate, oscilopolarografie.

De exemplu, în cazul folosirii oscilopolarografiei cu redizolvare anodică, Makki S. a propus utilizarea unui elec-

trod de mercur cu timp de picurare 80-120 sec. ,la care preelectroliza şi redizolvarea metalului depus sînt efectuate în cursul vieţii unei singure picături.

Aparatura şi aplicaţii. Aparatura se compune din electrozi de lucru, celule de electroliză şi aparate pentru înregistrarea curbelor i-E, care depind de metoda de dozare folosită (polarografie în curent continuu, polarografie în curent alternativ, oscilopolarografie etc.).

Electrozii, pot fi de mercur şi electrozi solizi, simpli sau amalgamaţi. Electrozii de mercur se confecţionează sub formă de picătură staţionară. Aceştia pot fi cu picătură de mercur ce atîrnă la capătul unei capilare sau aşezată pe o astfel de capilară, cu un dispozitiv micrometric ce împinge mercurul din capilară, sau sub formă de picătură de mercur aşezată mecanic pe un contact format dintr-un metal nobil.

In cazul electrozilor de ultimul tip, există pericolul formării unor compuşi intermediari între metalul de contact şi metalul care trebuie dozat (în special în cazul contactului cu aur). Ca electrozi solizi amalgamaţi (cu film de mercur la suprafaţă) se folosesc electrozii din Pt, Au, Ag, care măresc sensibilitatea analizei. Dintre electrozii solizi simpli , în special, se folosesc electrozii staţionari şi rotativi, din cărbune sau platină. Avantajul acestor electrozi constă în faptul că fac posibilă determinarea în domeniul potenţialelor mai pozitive şi sînt potriviţi pentru determinarea metalelor nobile.

In fig. 3.160 sînt prezentate tipurile principale de electrozi:

Celulele au forma şi volumul în funcţie de problemele studiate; în general, sînt similare celor folosite în polarografie şi voltmetrie (fig. 3.161 şi 3.162).

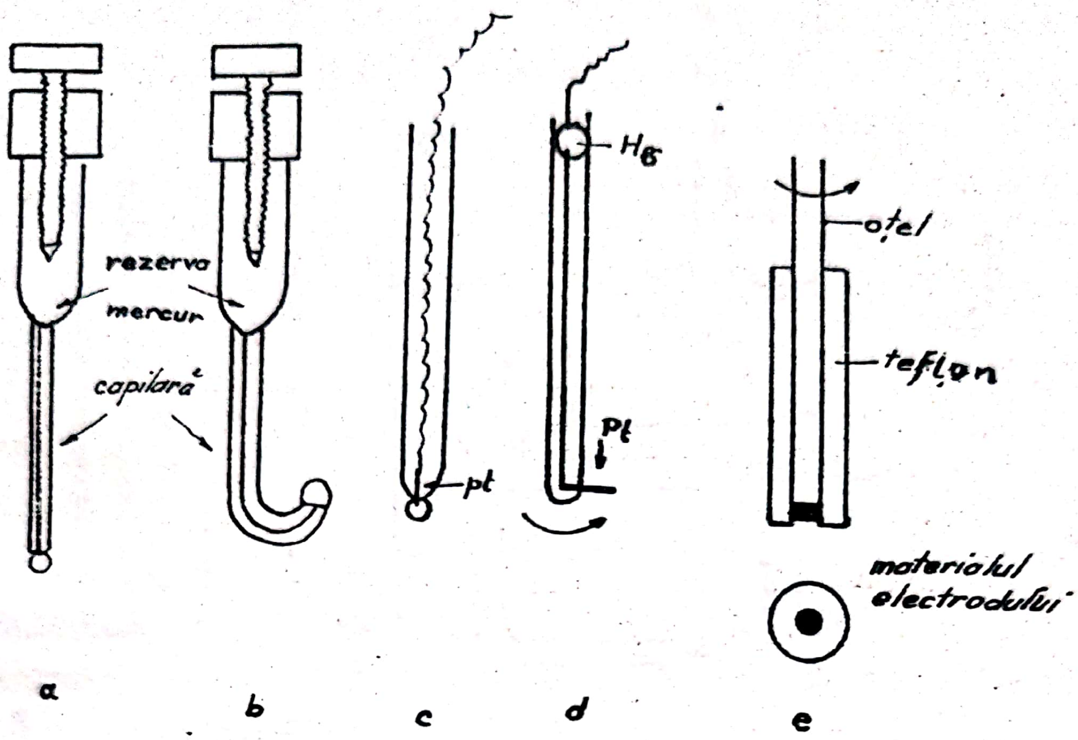
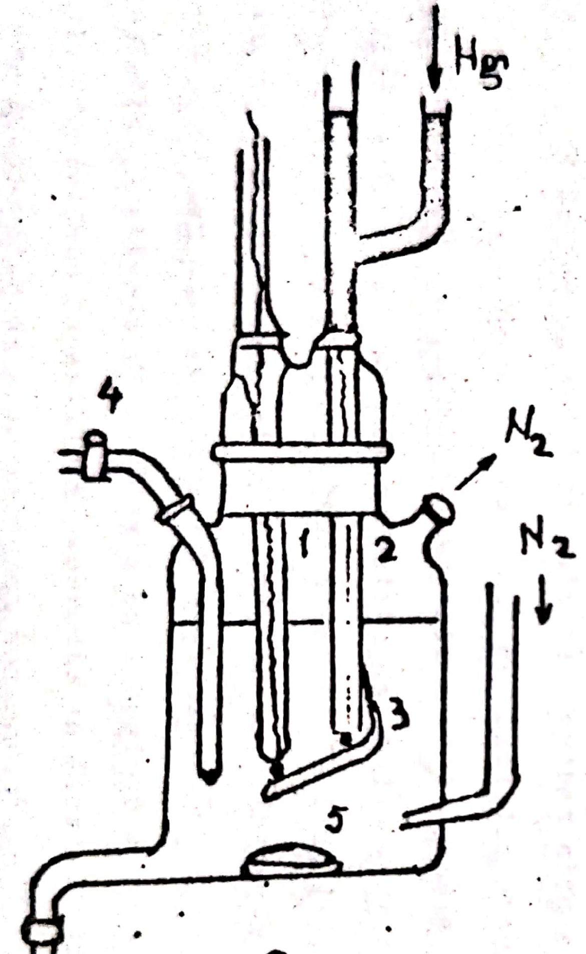


Fig. 3.160. Electrozi folosiţi la determinări prin Stripping analysis: a-electrod cu picătură de mercur staţionară,cu şurub micrometric; b-cu picătură asezată; c-cu contact de metal nobil; d - din sîrmă de Pt rotativ; e - sub formă de disc.

Analiza prin redizolvare electrolitică se aplică,în special, la determinarea metalelor în urme. Astfel se determină Bi,Tl,Pb, Cd,Zn,Cu,cu electrozi de mercur,sau Au,Ag,Mn, şi alte metale,cu electrozi solizi. Metoda se aplică,de asemenea,la analiza apei, a unor reactivi puri,aliaje,minereuri,minerale etc. Analiza prin redizolvare electrolitică se aplică şi la determinarea unor anioni,în special,a halogenilor,la determinarea unor substanţe organice,care se pot concentra pe electrozi,în special pe electrozi sub formă de pastă de cărbune. La aplicarea acestei metode este necesar să se folosească reactivi de mare puritate şi apă bidistilată. Purificarea soluţiei de bază se poate face printr-o preelectroliză la potenţialul la care se va determina elementul respectiv.



a

Fig. 3.161. Celulă cu electrod de mercur cu picătură suspendată pe un contact metalic. Picăturăse obţine cu capilara 2; 1-electrodul cu contact metalic; 2-capilară cu mercur; 3-lopăţică din teflon cu care este prinsă picătura de mercur şi aşezată pe contactul metalic; 4-punte electrolitică; 5-agitator electromagnetic.

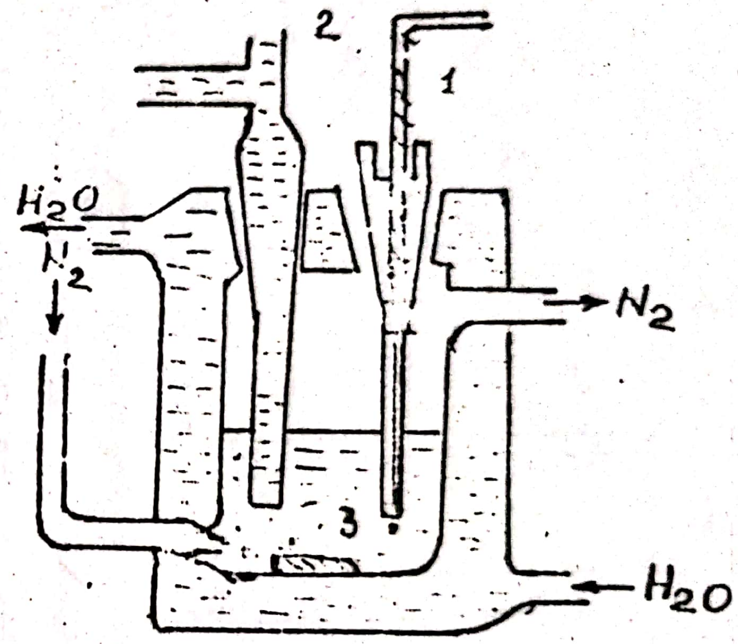


Fig. 3.162. Celulă cu electrod de mercur cu picătură staţionară, după Kemula (cu termostatare):

1 – capilară cu mercur;

2 – punte electrolitică;

3 – agitator electromagnetic.

3.7. Titrarea amperometrică

3.7.1. Consideraţii generale

Titrarea amperometrică se bazează pe măsurarea curentului polarografic limită în funcţie de volumul de reactiv adăugat în timpul titrării.

Această metodă a fost introdusă în practica analitică de către Heyrovsky J., în 1929, denumind-o titrare polarografică. In 1936 Mayer V., în lucrările pe care le-a elaborat, a denumit-o titrare polarometrică, iar Kolthoff şi şcoala sa au denumit-o titrare amperometrică, evidenţiind că mărimea măsurată este curentul. Această denumire s-a impus datorită numărului mare de lucrări publicate.

Titrarea amperometrică s-a dezvoltat odată cu dezvoltarea metodei polarografice, ale cărei principii teoretice stau şi la baza acesteia. După natura celor doi electrozi utilizaţi, titrările amperometrice se împart în două categorii:

- titrări cu un singur electrod polarizabil, denumite, obişnuit, titrări amperometrice;
- titrări cu doi electrozi polarizabili, denumite titrări biamperometrice.

In primul caz, electrodul polarizabil (indicator) se asociază cu unul de referinţă (nepolarizabil) şi se măsoară curentul ce trece între aceşti doi electrozi. In cel de al doilea caz se măsoară curentul care trece între doi electrozi polarizabili identici.

3.7.2. Amperometria cu un singur electrod polarizabil.

Metoda are la bază proporţionalitatea dintre curentul de difuziune limită şi concentraţia depolarizantului:

$$i_d = K C$$

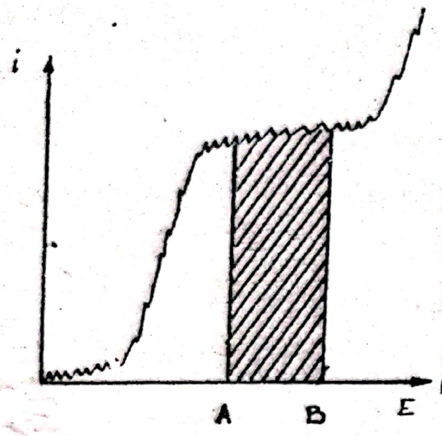


Fig. 3.163. Domeniul de potențial în care se poate face titrarea amperometrică.

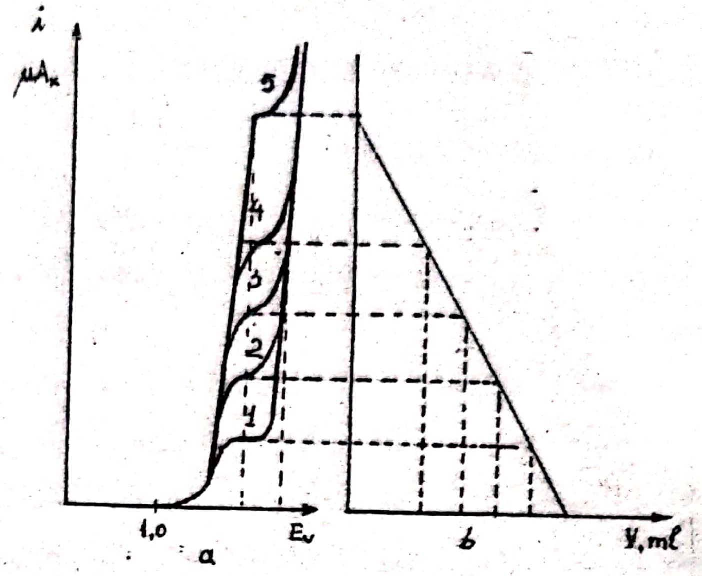


Fig. 3.164. a. Variația înălțimii treptei polarografice cu concentrația (curbele 1-5); b. Variația înălțimii treptei polarografice cu volumul de titrant adăugat.

Potențialul la care se face titrarea rezultă din fig. 3.163. Acesta reprezintă potențialul electrodului indicator corespunzător curentului de difuziune limită al substanței active polarografic. In timpul titrării, potențialul electrodului indicator se menține la o valoare constantă și se înregistrează valorile curentului (μA) sau h în mm), în funcție de volumul de reactiv adăugat. Metoda este, deci, o modificare a metodei polarografice. Legătura dintre titrarea amperometrică și metoda polarografică rezultă din fig. 3.164.

Sfîrșitul titrării se determină grafic, prin intersecția a două drepte, care reprezintă variația curentului înainte și după punctul de echivalență; valorile din vecinătatea punctului de echivalență pot fi neglijate.

In scopul aplicării titrării amperometrice, este suficient ca unul dintre componenții reacției de titrare să fie activ po-

larografic. In cazul în care nici unul dintre componenţi nu posedă această proprietate, se poate folosi o altă substanţă activă polarografic, denumită <u>indicator polarografic</u>. Acest gen de titrare poartă denumirea de <u>titrare amperometrică cu indicator polarografic</u>. Indicatorul polarografic trebuie să reacţioneze cu titrantul după punctul de echivalenţă."

3.7.2.1. <u>Curbe de titrare</u>.

In funcţie de natura sistemului folosit la titrare - titrant -titrat, se obţin mai multe tipuri de curbe de titrare.

A. <u>Curbe de titrare în cazul reacţiilor de precipitare</u> (cu electrodul picător de mercur).

1. <u>Titrări bazate pe reacţii singulare</u>.

a. In cazul în care substanţa de dozat este activă polarografic, iar agentul de titrare nu (fig. 3.165), cum este cazul titrării Pb^{2+} cu K_2SO_4, curba de titrare are forma redată în (fig. 3.166).

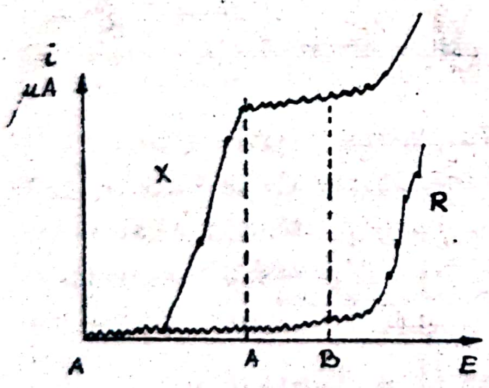


Fig.3.165. Curbele polarografice ale soluţiei analizate (x) şi a agentului de titrare (R).

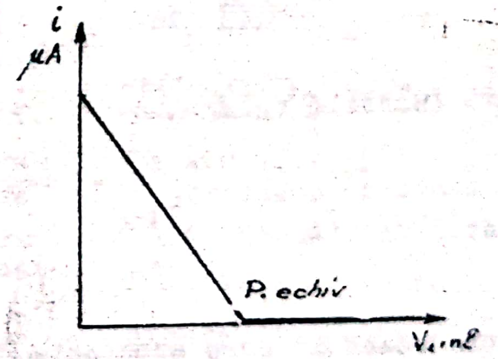


Fig.3.166. Curba titrării amperometrice a substanţei active polarografic (x) cu un agent de titrare inactiv (R).

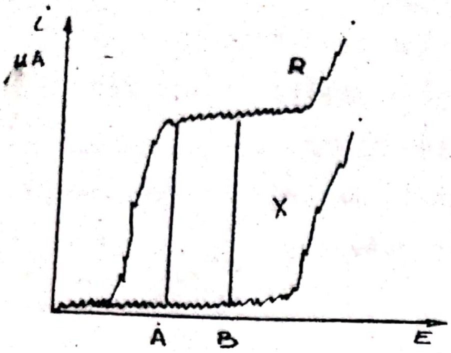


Fig.3.167. Curbele polarografice:
x - substanța de analizat,
R - agentul de titrare.

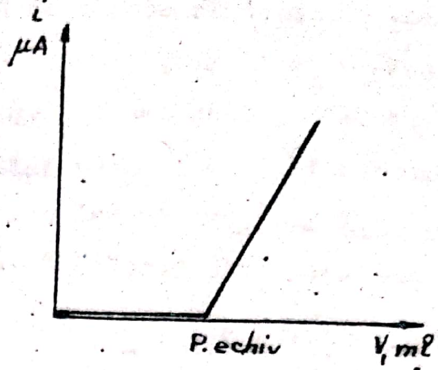


Fig.3.168. Curba titrării unei substanțe inactive polarografic cu un agent de titrare activ polarografic.

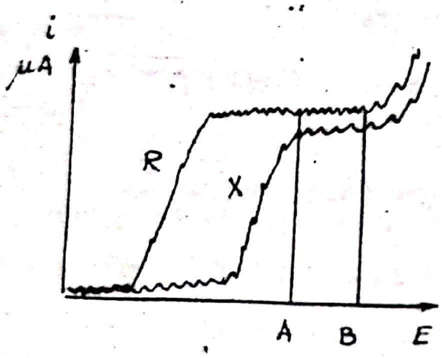


Fig.3.169. Curbele polarografice:
x - substanța de analizat;
R - agentul de titrare.

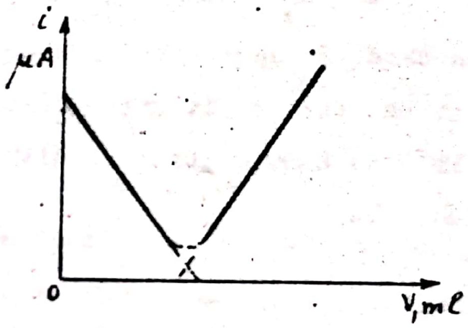


Fig.3.170. Curba titrării amperometrice în cazul în care atî- substanța de titrat cît și agentul de titrare sînt active polarografic.

b. In cazul în care substanța de dozat este inactivă (x) iar titrantul activ polarografic (R) (fig. 3.167), cum este cazul tirrării SO_4^{2-} cu Pb^{2+}, curba titrării are forma redată în fig. 3.168.

c. In cazul în care, atît substanța de dozat, cît și titrantul sînt activi polarografic, (fig. 3.169), cum este cazul titrării Pb^{2+} cu CrO_4^{2}, în mediu de KNO_3, la potențialul de -1,0 V,

se obţine curba de titrare redată în fig. 3.170.

2. <u>Titrări bazate pe reacţii succesive.</u> Cu ajutorul titrării amperometrice, se pot titra doi depolarizanţi dintr-un amestec, care reacţionează cu acelaşi reactiv. Ca exemplu se poate da titrarea Pb^{2+} şi Ba^{2+} cu o soluţie de cromat de potasiu, la -1,0 V.

In acest caz este necesar ca titrarea să se conducă la un potenţial astfel ales, încît la electrodul indicator să se reducă numai Pb^{2+} şi CrO_4^{2-}, iar ionul Ba^{2+} să fie inactiv. Intrucît $P_{S(PbCrO_4)} < P_{S(BaCrO_4)}$, primul punct de pe curba titrării (fig. 3.171) corespunde precipitării complete a plumbului, sub formă de $PbCrO_4$, iar al doilea punct, precipitării bariului.

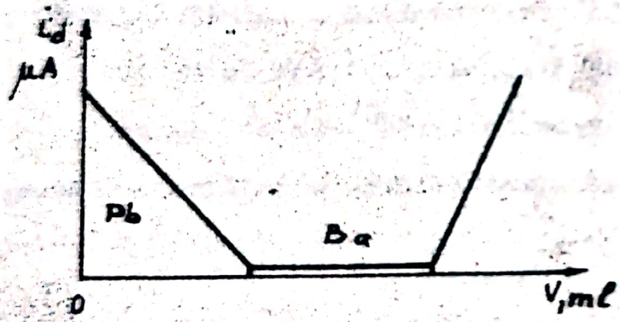


Fig. 3.171. Curba titrării amperometrice bazată pe reacţii succesive. (Titrarea Pb^{2+} + Ba^{2+} cu K_2CrO_4) la -1,0 V /(ESC), în mediu neutru cu el. picător de mercur).

Titrarea amperometrică bazată pe reacţii de precipitare foloseşte, atît reactivi anorganici, cît şi reactivi organici. Astfel, <u>$Pb(NO_3)_2$</u> sau <u>$Pb(CH_3COO)_2$</u> se foloseşte la titrarea SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, Br^-, I^-, SiO_3^{2-}, CO_3^{2-}, F^-), care nu se reduc pe electrodul picător de mercur, şi a CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, care sînt activi polarografic.

<u>K_3 $Fe(CN)_6$</u> se foloseşte la titrarea Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} etc.

<u>K_4 $Fe(CN)_6$</u> se foloseşte la titrarea Zn^{2+}, Cu^{2+} ş.a.

O mare importanţă pentru titrarea amperometrică au reactivii

organica care, cu foarte mulţi ioni metalici, formează complecşi interni, greu solubili. Astfel se utilizează α - benzoin-oxima pentru Cu; dimetil-glioxima pentru Ni; dipicrilamina pentru K, 8-hidroxichinolina pentru Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Zn; α - nitrozo- β - naftol pentru Co, Cu; salicil-aldoxima pentru Cu ş.a.

B. Curbe de titrare amperimetrică în cazul reacţiilor de oxido-reducere (electrozi de platină)

1. Reacţii singurare.

a. Dacă substanţa de analizat formează o treaptă anodică, iar titrantul, o treaptă catodică, la aceeaşi tensiune aplicată electrozilor (fig. 3.172), cum este cazul titrării ionilor titanoşi cu ioni ferici, în prezenţă de citrat, se obţine curba redată în fig. 3.173: Ti^{3+} dă o treaptă anodică, trecînd în Ti^{4+}, iar Fe^{3+} dă o treaptă catodică, trecînd la Fe^{2+}.

In acest caz este necesar ca ionii Fe^{2+} şi T^{4+} să nu formeze unde polarografice la potenţialul la care se face titrarea.

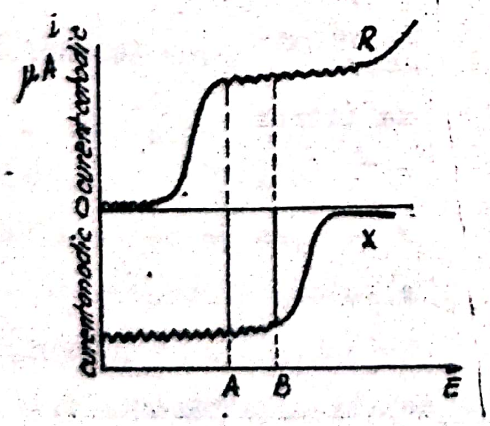


Fig.3.172. Curbele polarografice: R: agentul de titrare; X: substanţa de titrat.

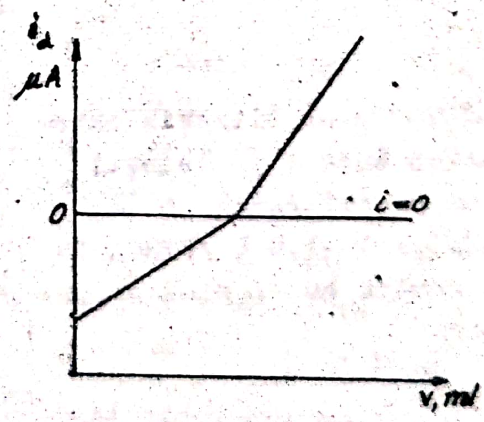


Fig.3.173. Curba titrării unui reducător cu un oxidant.

b. In cazul în care substanța de determinat se reduce,i. titrantul se oxidează (fig. 3.174),graficul titrării are forma redată în fig. 3.175.

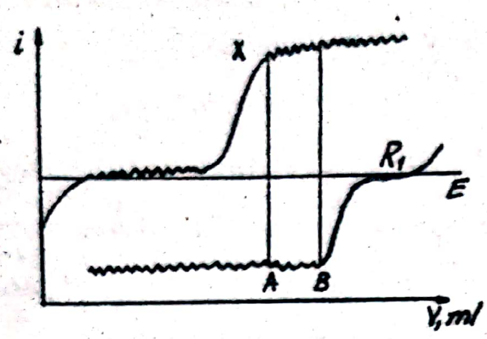


Fig.3.174. Curbele polarografice: X - a substanței de dozat; R - a reactivului.

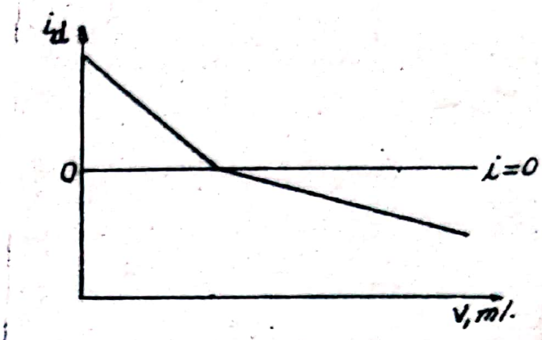


Fig.3.175. Curba titrării unui oxidant cu un reducător.

c. Sînt posibile și alte cazuri. Astfel,la titrarea unui arseniat cu iodură de potasiu se obține o curbă de titrare de forma celei redate în fig. 3 176 . Pînă la punctul de echivalență se formează iod, în urma oxidării iodurii de către arseniat. Iodul eliberat se reduce, dînd o treaptă catodică. După punctul de echivalență valoarea curentului rămîne constantă.

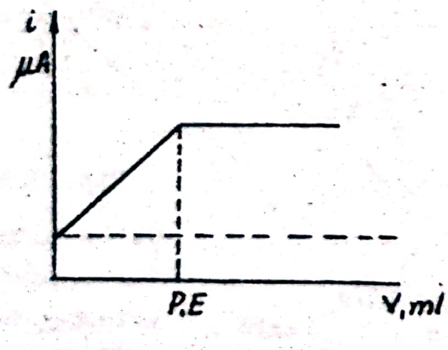


Fig.3.176. Curba titrării amperometrului a arseniatului de potasiu cu iodură de potasiu.

In cazul titrării unor ioni metalici cu EDTA se obține o curbă de forma celei redate în fig. 3.177, întrucît EDTA se oxidează pe electrod,dînd un curent anodic.

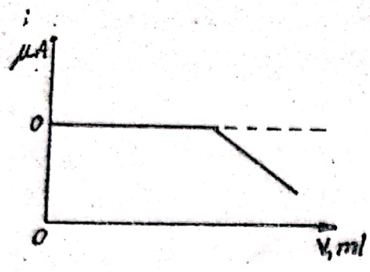


Fig. 3.177. Curba titrării amperometrice cu EDTA.

2. <u>Reacții succesive.</u> Dacă în soluție există doi oxidanți sau doi reducători și potențialele lor redox se deosebesc mult, atunci reacția de oxido-reducere, la adăugarea reactivului, decurge succesiv și pe curba titrării vor apare două coturi. In practică există posibilitățile:

a) Titrarea cu schimbarea potențialului electrodului, cînd se trece de la un element la altul și

b) titrarea celor doi componenți la același potențial.

Pentru cazul (a) se poate considera titrarea Fe^{2+} și V(IV), cu Ce(IV). Titrarea Fe^{2+} se efectuează la +0,9 V, după curentul de oxidare al Fe^{2+}, pînă la i = 0, apoi se schimbă potențialul la +0,5 V și se continuă titrarea cu $Ce(SO_4)_2$, care reacționează în continuare cu V(IV). Excesul de Ce $(SO_4)_2$ dă un curent de reducere. Curba titrării are forma redată în fig. 3.178.

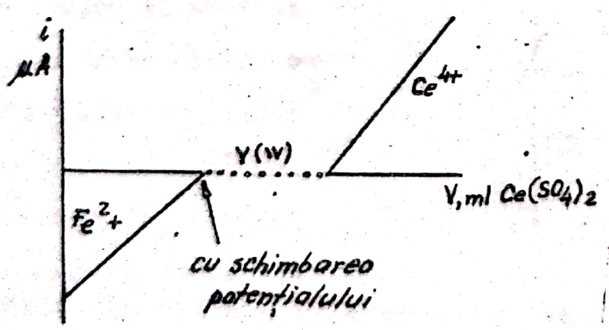


Fig. 3.178. Curba titrării amperometrice a Fe^{2+} + V(IV), cu $Ce(SO_4)_2$, în mediu de H_2SO_4 2 N.

Acest caz de titrare este posibil întrucît sistemele au următoarele potenţiale redox:

$$Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77\ V$$

$$V(V)/V(IV) = 1,0\ V$$

$$Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1,44.$$

V(IV) nu reacţionează la electrod; V(V) se reduce la un potenţial mai negativ de +0,5 V; Ce^{3+} nu reacţionează la electrod, dar Ce^{4+} se reduce pînă la potenţialul de +0,8 V.

b. In cazul în care există mari deosebiri între proprietăţile electrochimice ale participanţilor la reacţie, titrarea amestecului se poate efectua la acelaşi potenţial. Astfel dacă notăm cu A şi B substanţele care se titrează cu reactivul R, conform reacţiilor:

$$A + R = C + D$$

$$B + R = E + F$$

în care numai A şi R sînt activi polarografic la potenţialul la care se face titrarea, curba titrării va avea forma redată în fig. 3.179, pentru cazul titrării MnO_4 (activ polarografic) şi Mo(VI) (inactiv polarografic) cu Cr^{2+} (activ polarografic), la +0,3 V, conform reacţiilor succesive:

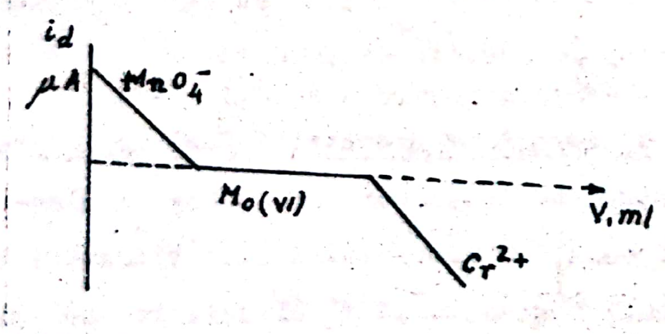


Fig. 3.179. Curba titrării amperometrice a MnO_4^- + MoO_4^{2-} cu $CrCl_2$.

$$MnO_4^- + 5Cr^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$MoO_4^{2-} + Cr^{2+} + 6H^+ \longrightarrow MoO^{3+} + Cr^{3+} + 3H_2O$$

La acest potenţial, MnO_4^- se reduce, iar Cr^{2+} se oxidea-

ză pe electrodul de platină, în timp ce Mo(VI) şi produşii de reacţie nu reacţionează.

C. Titrarea amperometrică cu indicatori polarografici.

In acest caz titrarea se efectuează la potenţialul la care este activ indicatorul polarografic. Astfel,sărurile de aluminiu pot fi titrate cu fluorură de sodiu în prezenţa unei cantităţi mici de sare ferică, drept indicator polarografic. In cursul titrării se formează mai întîi complexul de fluorură de aluminiu, fiind mai stabili, iar după punctul de echivalenţă, complexul ferului cu fluorul, cînd curentul limită începe să scadă (fig. 3.180).

Un alt exemplu îl constituie titrarea Ca^{2+} cu oxalat, în prezenţa Cd, drept indicator polarografic.

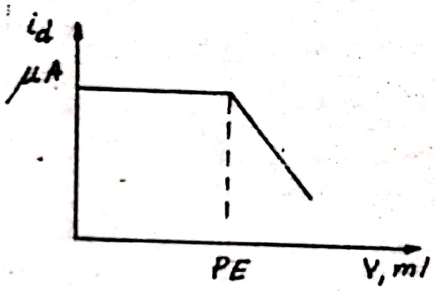


Fig.3.180. Curba titrării amp. cu indicator polarografic: titrarea Al^{3+} cu NaF în prezenţa Fe^{3+}.

D. Există cazuri de titrare amperometrică fără implicarea unei reacţii chimice între substanţa care se reduce la electrod şi cea care se oxidează, cu condiţia ca atît titrantul cît şi titratul să se reducă, respectiv, să se oxideze la acelaşi potenţial. Astfel Sn^{2+} se poate titra cu Cu^{2+} (pH = 4), întrucît curentul anodic dat de Sn^{2+} este compensat de curentul catodic dat de Cu^{2+} (fig. 3.181).

Un alt exemplu îl constituie determinarea conţinutului de oxigen al unei soluţii de NaOH prin titrare cu Na_2S, la -0,45 volţi (fig. 3.182).

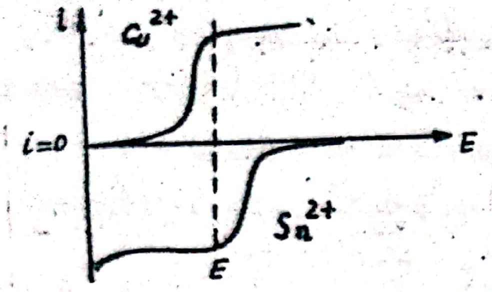


Fig.3.181. Curbele polarografice ale Cu^{2+} şi Sn^{2+} în mediu acid (pH = 4);
E_1 - potenţial de titrare.

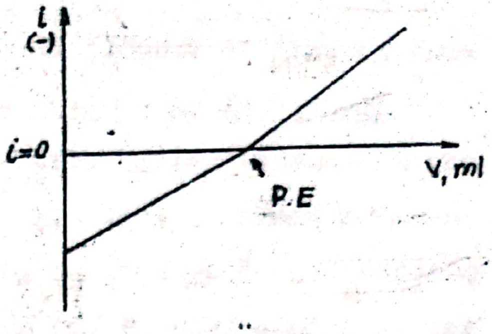


Fig.3.182- Titrarea amperometrică a Sn^{2+} cu Cu^{2+},

La punctul de echivalenţă i = o (fig. 3.182).

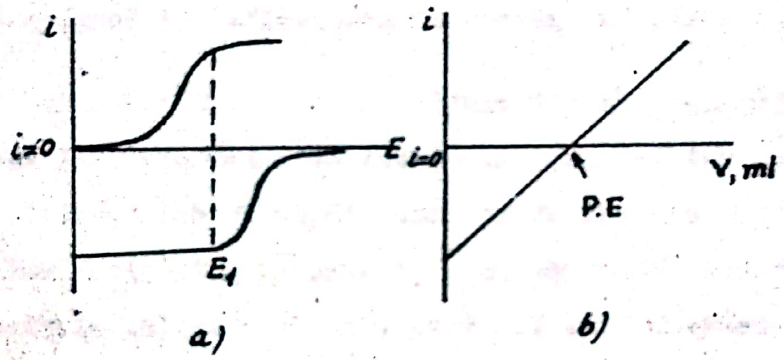


Fig.3.183. Titrarea amperometrică a oxigenului:
a - curbele i-E; b - curba de titrare; E_1 - potenţialul de titrare.

3.7.2.2. <u>Aparatura folosită la titrarea amperometrică cu un singur electrod polarizabil.</u>

<u>Electrozi indicatori.</u> Cei mai folosiţi electrozi indicatori sînt electrodul picător de mercur şi electrodul de platină rotativ.

<u>Electrodul picător de mercur</u> se foloseşte în domeniul de potenţial pînă la -2,7 V(ECS), în cazul reducerilor, şi pînă la +0,4 V (ECS), în cazul oxidărilor. Acest electrod este foarte

mult folosit la reacţii de precipitare şi formare de complecşi.

Electrodul de platină rotativ este folosit, în special, pentru reacţii redox, pînă la aproximativ -0,2 V (ECS). Acest electrod poate fi confecţionat foarte uşor dintr-o sîrmă de platină, de 6-8 mm lungime şi 0,5 mm grosime, fixată într-un tub de sticlă (fig. 3.160 d).

Electrodul e rotit de un motor sincron cu 600-800 rot/min. Cu acest electrod se pot obţine curenţi limită mult mai mari decît în cazul electrodului picător de mercur, fapt ce-l recomandă pentru microanalize.

La titrarea amperometrică se mai folosesc electrozi vibratori, din diferite metale, electrozi amalgamaţi, electrozi din grafit. Detalii se găsesc în monografia lui Songina O.

Electrozi de referinţă.

Cei mai folosiţi electrozi de referinţă sînt electrozii de calomel saturat şi mercurul de pe fundul vasului.

Pentru obţinerea unor sisteme cu potenţiale mai negative se folosesc şi alţi electrozi, ca de exemplu: electrodul de iodură mercurică, electrodul de clorură de argint, electrozi din metale amalgamate, ca de exemplu, zinc amalgamat, cadiu amalgamat, electrozi de Bi şi Pt cu suprafaţă mare.

Vase de titrare.

In cazul în care nu este necesar să se elimine oxigenul, vasul de titrare poate fi format dintr-un pahar de sticlă cu capacitatea de 50 ml.

Dacă este necesar să se lucreze în absenţa oxigenului, se folosesc vase speciale, cu capac din material plastic, prevăzut cu orificii pentru introducerea electrozilor, biuretei, tubului pentru barbotarea gazului inert, a agitatorului.

Forma unor astfel de vase este prezentată în fig. 3.184.

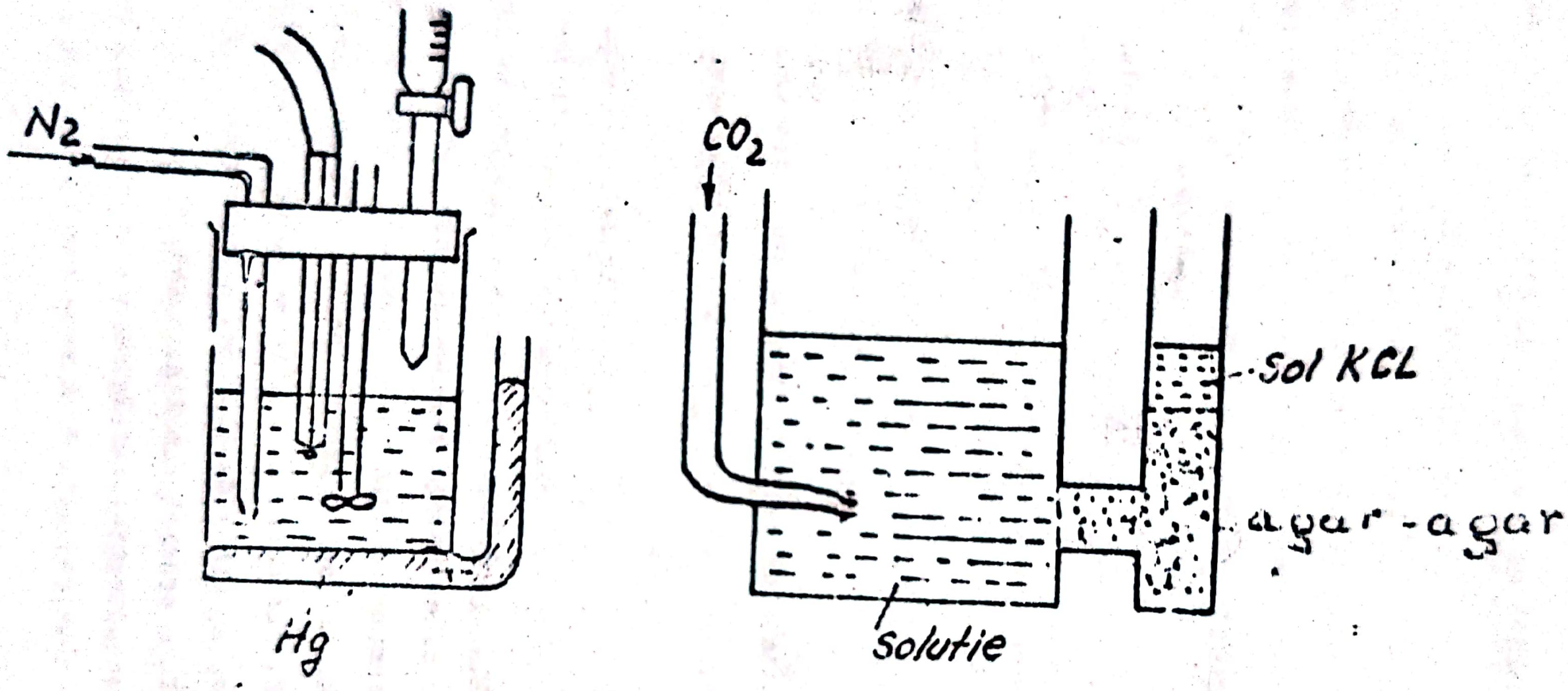
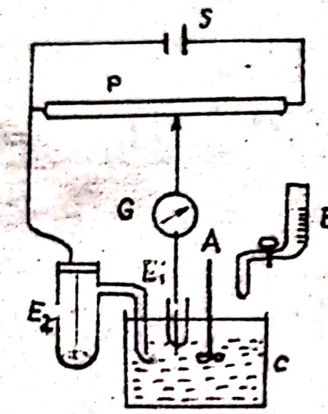


Fig.3.184. Vase pentru titrarea amperometrică.

Schema instalației pentru titrarea amperometrică. Titrarea amperometrică se poate efectua după schema redată în fig. 3.185. Titrarea amperometrică se efectuează foarte comod cu ajutorul unui polarograf.



C-celulă de titrare;
E_1-electrod indicator;
E_2-electrod de referință;
A-agitator;
B-biuretă.

Fig.3.185. Instalația pentru titrarea amperometrică:
S - sursă de curent; P - potențiometru; G - galvanometru;

Tehnica titrării. Soluția de titrat se pregătește într-un balon cotat în care se adaugă o parte alicotă din soluția de cercetat și se completează la marcă cu soluția electrolitului indiferent, care, în unele cazuri, conține și o substanță superficial activă. Din această soluție se ia un volum determinat, care se introduce în vasul de titrare, conectat la dispozitivul de titrare, conform schemei din fig. 3.185.

După fixarea potențialului la care se va face titrarea, și după îndepărtarea oxigenului, dacă este cazul, se adaugă reac-

tiv, se agită, şi după 1-2 minute de repaos se notează indicaţiile galvanometrului. Se determină cîteva puncte înainte de punctul de echivalenţă şi cîteva puncte după acest punct. Cu datele obţinute se construieşte graficul titrării.

In scopul înlăturării erorii cauzate de variaţia volumului soluţiei în timpul titrării, titrantul se adaugă, de obicei, într-o concentraţie mai mare, decît soluţia de titrat (de 10-20 ori mai concentrată), sau se face o corecţie a valorii curentului citit, conform relaţiei:

$$i_{corectat} = i_{măsurat} \cdot \frac{V + v}{V}$$

unde V - volumul soluţiei înainte de adaos; v - volumul de reactiv adăugat.

<u>Avantajele şi dezavantajele titrării amperometrice</u>. Titrarea amperometrică are următoarele avantaje:

- sensibilitate înaltă; se pot titra soluţii mai diluate de 10^{-4} M;
- prezintă o bună precizie (sub 0,1%) şi o bună rapiditate;
- foloseşte o aparatură simplă;
- în reacţiile de precipitare solubilitatea precipitatului poate fi mai mare decît în cazul altor metode volumetrice (potenţiometrie), deoarece valoarea curentului se măsoară în stadiile titrării cînd în soluţie există ioni care micşorează disocierea (exces de ioni care se titrează, respectiv, exces de ioni cu care se titrează);
- electroliţii străini, care împiedică titrarea conductometrică, nu numai că nu deranjează, dar ajută la separarea potenţialelor de semiundă şi la eliminarea curentului de migraţie;
- rezultatele analizei nu depind, ca în polarografie, de caracteristicile capilarei, deoarece la titrarea amperometrică

nu interesează valoarea absolută a curentului limită, ci variațiile lui în timpul titrării; de asemenea, nu în toate cazurile este necesară îndepărtarea oxigenului din soluție.

Dezavantajele titrării amperometrice decurg, în primul rînd, din esența metodei. Ea este afectată de prezența în soluția cercetată a unor substanțe care interferă polarografic.

Titrarea amperometrică este supusă acelorași erori ca și toate metodele volumetrice; măsurarea inexactă a volumului soluției de titrant, picurarea biuretei, coprecipitarea etc.

3.7.3. Titrarea amperometrică cu doi electrozi polarizabili (Biamperometrie).

3.7.3.1. Principiul metodei

Titrarea amperometrică cu doi electrozi polarizabili constă în următoarele: în soluția de titrat se introduc doi electrozi polarizabili identici, de obicei de platină, cărora li se aplică o diferență de potențial ΔE constantă, determinată de caracteristicile electrochimice ale sistemelor prezente în cursul titrării. Soluția se titrează cu un agent de titrare adecvat.

In timpul titrării soluția se agită cu un agitator mecanic sau electromagnetic și se măsoară curentul ce trece prin circuit (fig. 3.186). Punctul final al titrării se stabilește pe baza curbelor de titrare.

Principiul titrării amperometrice cu doi electrozi polarizabili a fost folosit pentru prima dată de către Solomon(1897) pentru indicarea punctului final la titrarea ionilor de clor cu o soluție de azotat de argint.

După 30 de ani de nefolosire a acestui procedeu, Foulk și Bawden reiau această tehnică de titrare și o aplică la titra-

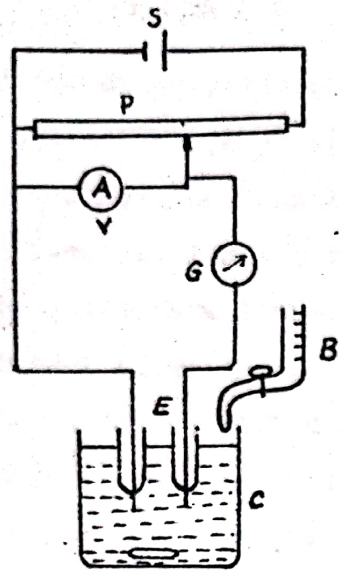


Fig.3.186. Montajul folosit la titrări amperometrice cu doi electrozi polarizabili:

S - sursă de curent;
P - potențiometru;
V - voltmetru electronic;
G - galvanometru;
E - electrozi;
B - biuretă;
C - vasul de titrare.

rea ionilor de tiosulfat. Acești autori, folosind doi electrozi identici de platină, polarizați cu ΔE = 0,015 volți și măsurînd curentul, au constatat că la punctul de echivalență, acesta scade brusc la valoarea zero. Acest fapt i-a determinat să denumească metoda folosită, deadstop end point detection (dead stop - oprire bruscă). Mai tîrziu au apărut și alte denumiri ale acestei tehnici de titrare: depolarimetrie, titrare cu doi electrozi polarizabili, biamperometrie etc.

Conform recomandărilor făcute de IUPAC, în prezent se folosește denumirea de "titrare biamperometrică" (Kolthoff).

In principiu, orice titrare biamperometrică se poate efectua bipotențiometric, măsurînd potențialul dintre cei doi electrozi polarizați, la un curent constant.

3.7.3.2. Curbe de titrare biamperometrică

Curbele de titrare biamperometrică pot avea diferite forme, în funcție de natura sistemelor care participă la reacția de titrare. Forma acestor curbe poate fi explicată pe baza curbelor de polarizare ale sistemelor din soluție, în diferite

faze ale titrării.

In acest scop este necesar să se sublinieze că apariţia curentului în circuit este provocată de tensiunea aplicată la electrozi în cazul dat şi este condiţionată de producerea simultană a proceselor electrochimice la cei doi electrozi (procesul anodic şi procesul catodic). In cazul trecerii unui curent prin circuit, curenţii catodic şi anodic sînt identici ca mărime absolută. Mărimea curentului, în fiecare moment al titrării, depinde de calitatea şi gradul de reversibilitate al sistemelor din soluţie, respectiv, de tensiunea de polarizare aplicată.

Să considerăm că în soluţia de acid sulfuric ionii Fe^{2+} sînt titraţi biamperometric cu ioni de Ce^{4+}, aplicînd electrozilor de platină o diferenţă de potenţial ΔE = 200 mv. Atît sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+}, cît şi sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+}, în condiţiile date sînt reversibile.

Reacţia de titrare este de forma:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Curbele i-E ale sistemelor din soluţie, în diferite faze ale titrării sînt redate schematic, în fig. 3.187.

Săgeata indică mărimea diferenţei de potenţial aplicată la electrozi. Curba A reprezintă situaţia de dinaintea titrării (f = o), cînd în soluţia de H_2SO_4 se găsesc numai ionii de Fe^{2+}, care dau o undă anodică pe curba de polarizare. Diferenţa de potenţial ΔE = 200 mv, fiind mai mică decît diferenţa dintre potenţialul de oxidare al ionilor Fe^{2+} şi potenţialul de reducere al ionilor de H^+, aceste două procese nu pot avea loc, şi deci prin circuit nu trece curent.

Curba B reprezintă situaţia după începerea titrării (f < 0,5), cînd s-a adăugat o cantitate mică de Ce^{4+}. In

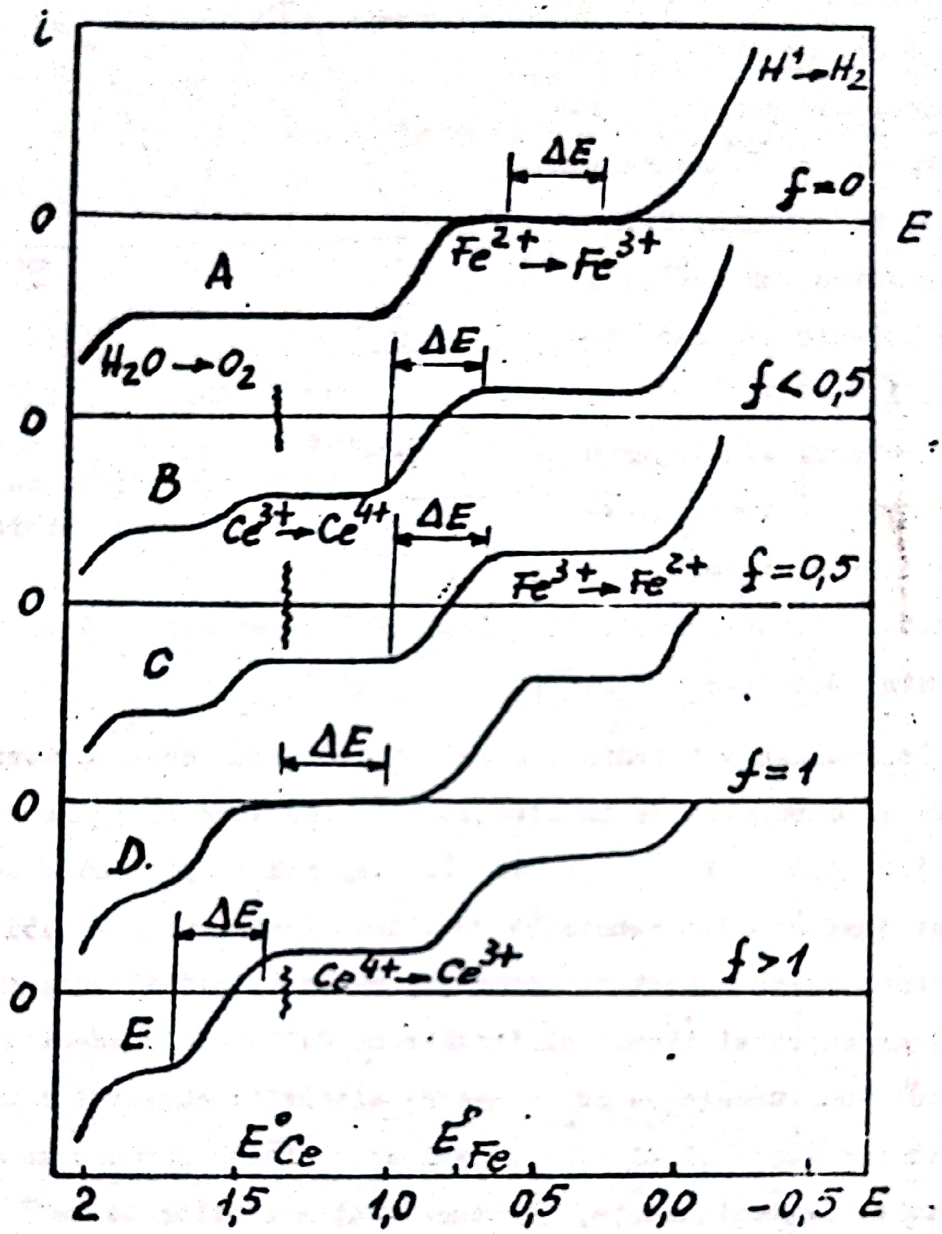


Fig.3.187. Curbele i-E ale sistemelor la titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+} în mediu acid: f - este gradul de avansare al titrării = volumul de titrant /volumul de echivalență.

urma reacţiei de titrare, apar în soluţie ionii de Fe^{3+} şi Ce^{3+}, care, pe curba de polarizare, dau undele corespunzătoare, de reducere, respectiv, de oxidare. Prin formarea ionilor Fe^{3+}, apare în soluţie sistemul reversibil Fe^{3+}/Fe^{2+} şi ambii electrozi sînt uşor depolarizaţi, observîndu-se trecerea unui curent prin circuit. Curentul global este însă limitat de curentul catodic încă mic, deoarece $[Fe^{3+}] << [Fe^{2+}]$

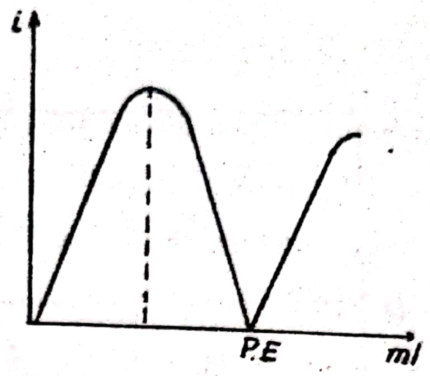


Fig.3.188. Curba titrării biamperometrice a unui sistem reversibil cu un alt sistem tot reversibil.

Cu avansarea titrării, curentul indicator creşte, întrucît creşte şi concentraţia ionilor de Fe^{3+}. Această creştere are loc pînă cînd $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ aplică pînă cînd s-a titrat jumătate din substanţa de titrat (curba C; f = 0,5).

După acest moment al titrării, curentul global este determinat de curentul limită al ionilor de Fe^{2+}. Cum concentraţia acestor ioni descreşte cu avansarea titrării, curentul indicator va descreşte şi el pînă la valoarea minimă corespunzătoare punctului de echivalenţă, şi concentraţia ionilor de Fe^{2+} devine practic egală cu zero (curba D; f = 1).

După punctul de echivalenţă (f > 1) în soluţie apare sistemul reversibil Ce^{4+}/Ce^{3} (curba E), iar curentul indicator va fi determinat de concentraţia crescîndă a ionilor de Ce^{4} şi va creşte brusc.

In cazul dat curba titrării (i = f(v,ml) va avea forma redată în fig. 3,188 şi este caracteristică reacţiilor de ti-

trare în care participă două sisteme reversibile.

Dacă substanța de titrat face parte dintr-un sistem reversibil, iar titrantul nu, cum este cazul titrării fericianurei cu arsenit, în mediu alcalin, curbele de polarizare în diferite momente ale titrării sînt redate în fig. 3.189 ,iar curba de titrare are forma celei din fig. 3.190.

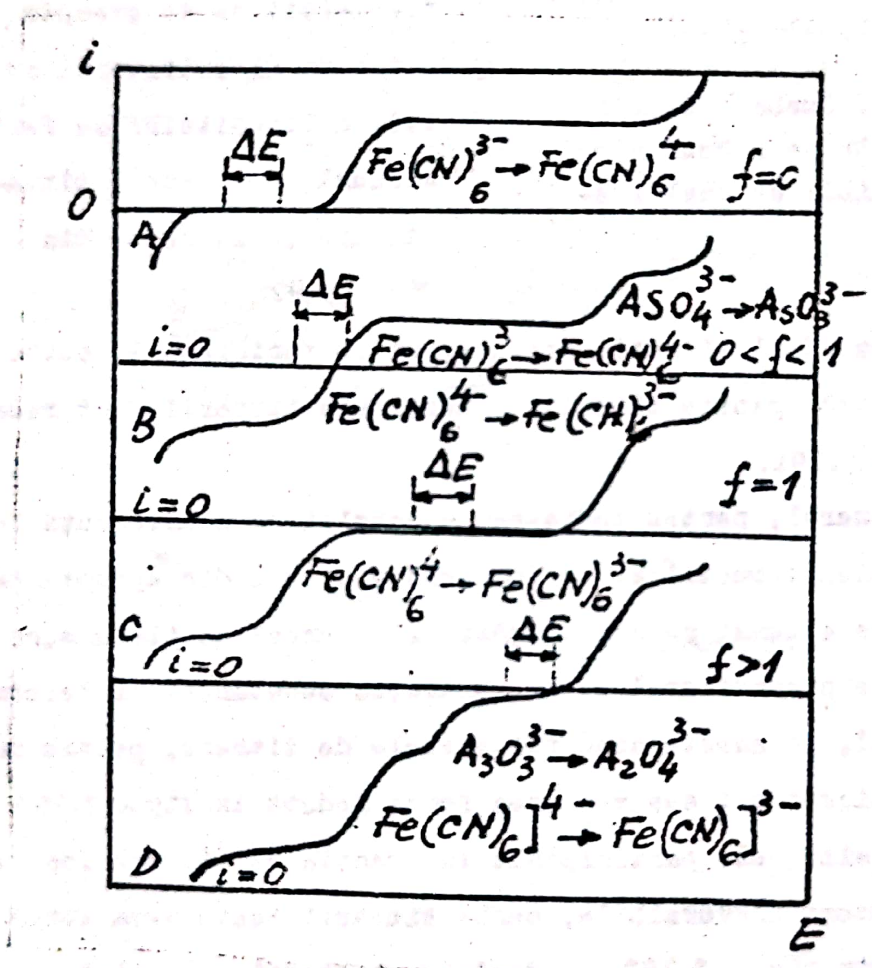


Fig. 3.189. Curbele i-E pentru diferite momente ale titrării fericianurei cu arsenit, în mediu alcalin (ale titrării unui sistem reversibil cu unul ireversibil).

Astfel de curbe de titrare se obțin și în alte cazuri de acest gen: titrarea Ce^{4+} cu oxalat de sodiu în mediu puternic

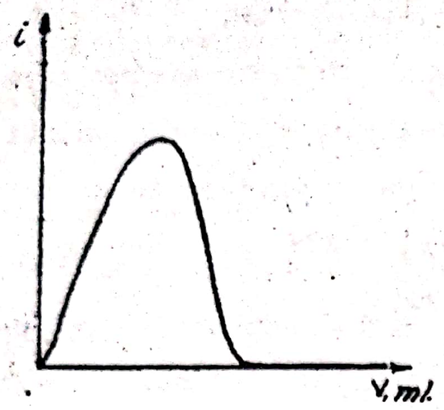


Fig. 3.190. Curba titrării biamperometrice a unui sistem reversibil cu unul ireversibil.

acid, titrarea iodului ($I_2/2I^-$ sistemul reversibil) cu tiosulfat de sodiu ($S_4O_2^{2-}/2S_2O_3^-$ sistemul ireversibil) ş.a.

In cazul titrării unui sistem ireversibil cu unul reversibil, ca de exemplu, titrarea tiosulfatului cu iod, a arsenitului cu fericianură, ş.a., curba titrării are forma celei din fig. 3.192.

Pentru cazul titrării arsenitului cu fericianură, curbele de polarizare, pentru diferite momente ale titrării sînt redate în fig. 3.191.

In general, pentru indicarea punctului de echivalenţă în titrarea biamperometrică, se folosesc punctele din apropierea lui, deoarece numai pe aceste părţi ale curbei de titrare, curentul este proporţional cu concentraţia substanţei de determinat. Astfel, în aceste condiţii, curbele de titrare, pentru cazurile indicate mai sus, vor avea forma redată în fig. 3.193.

Dacă sistemele participante la reacţia de titrare fac parte din sisteme ireversibile, curba titrării poate avea forma curbei 1 din fig. 3.193, dacă la electrozi se aplică o tensiune mare (titrarea apei oxigenate cu $KMnO_4$).

Valoarea tensiunii necesare pentru menţinerea electrolizei (ΔE) se poate deduce din curbele i-E ale sistemelor considerate, din porţiunile cu ordonata i=o. Această parte a curbei caracterizează reversibilitatea sistemului: cu cît aceasta este mai scurtă, cu atît sistemul este mai reversibil şi ΔE nece-

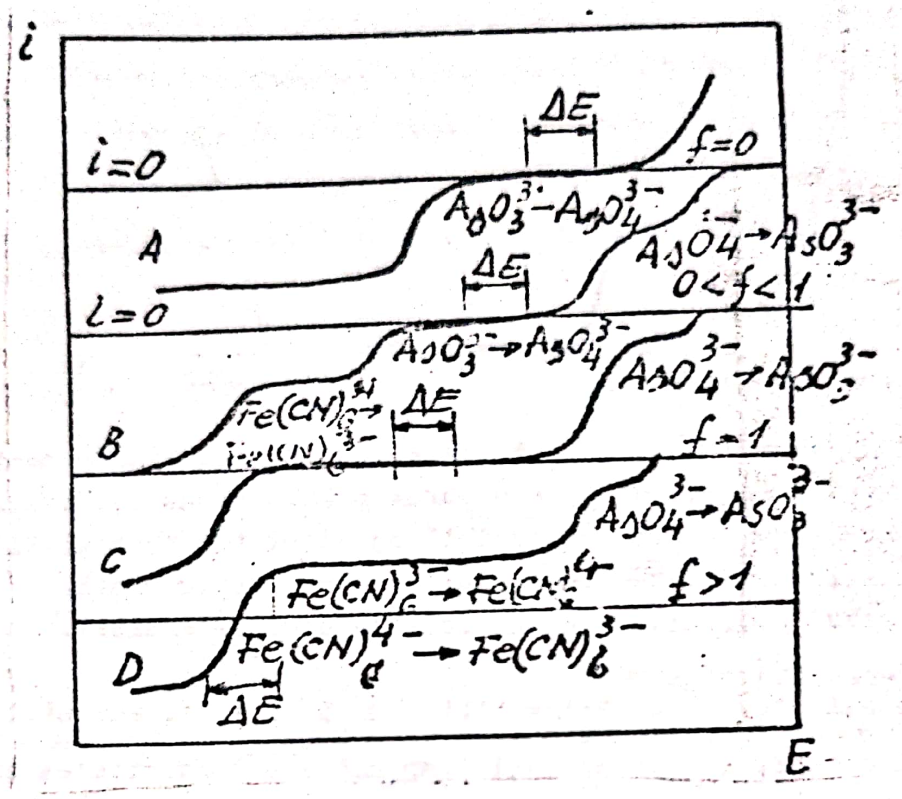


Fig.3.191. Curbele i-E pentru diferite momente ale titrării arsenitului cu fericianură de potasiu; Δ E - diferența de potențial aplicată (Titrarea unui sistem ireversibil cu unul reversibil).

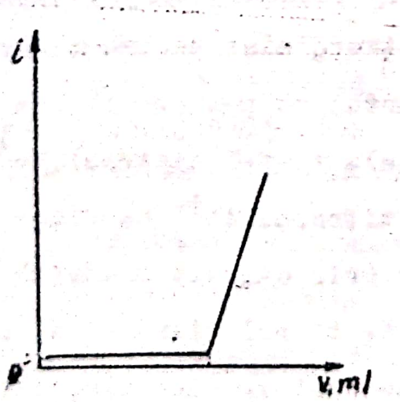


Fig.3.192. Curba titrării biamperometrice a unui sistem ireversibil cu unul reversibil.

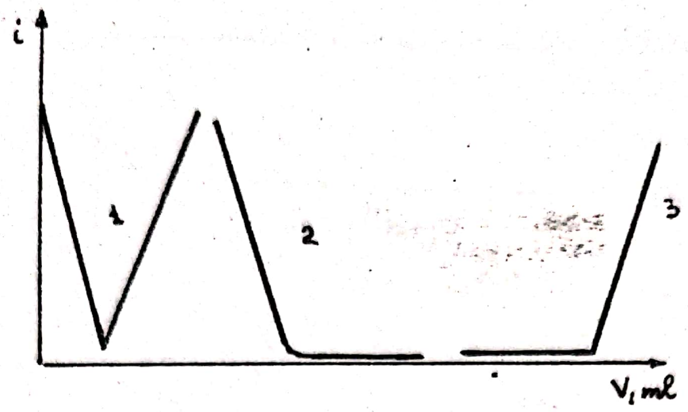


Fig.3.193. Forma curbelor de titrare în titrarea biamperometrică construite cu punctele din jurul punctului de echivalență:
1 - titrarea unui sistem reversibil cu altul tot reversibil;
2 - titrarea unui sistem reversibil cu unul ireversibil;
3 - titrarea unui sistem ireversibil cu unul reversibil.

sar este mai mic. Prin mărirea lui Δ E aplicat, curentul observat crește, dar în același timp scade selectivitatea titrării. Determinările se pot realiza numai la un Δ E mai mic decît tensiunea de descompunere a soluției ce constituie mediul de reacție și se recomandă ca valoarea aleasă să fie cît mai mică, să nu depășească mult valoarea minimă necesară stabilită pe baza curbelor i-E.

Posibilitățile titrării biamperometrice au fost lărgite prin folosirea indicatorilor electrochimici pentru cazurile cînd, nici titratul și nici titrantul nu pot depolariza electrozii (sisteme total ireversibile). Astfel sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} se poate folosi, ca indicator, la titrarea Al^{3+} cu fluorură. La începutul titrării curentul trece prin circuit datorită reacției electrochimice a Fe^{3+}/Fe^{2+}. In timpul titrării Al cu fluorură, care trece în complexul fluorului cu aluminiu, curentul rămîne constant. După punctul de echivalență începe să reacționeze Fe^{3+} cu fluorul și curentul începe să scadă. De asemenea,

ionii de Zn^{2+} se pot titra biamperometric cu ferocianură în prezența fericianurei ca indicator.

Titrarea biamperometrică poate fi aplicată şi la titrarea unor amestecuri de două substanțe. Curbele de titrare au forme diferite, în funcție de natura sistemelor care se titrează şi de natura sistemului cu care si titrează (fig. 3.194).

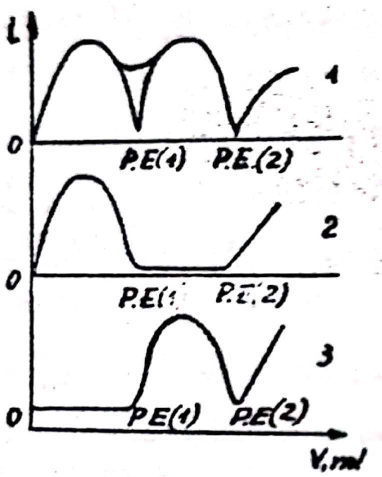


Fig.3.194. Curbe de titrare biamperometrică pentru amestecul de două substanțe:
1-ambele substanțe formează sisteme redox reversibile;
2-prima substanță formează un sistem redox reversibil, iar a doua nu;
3-prima substanță formează un sistem ireversibil, iar a doua, un sistem reversibil.

Sensibilitatea titrării biamperometrice este întrucîtva mai mare decît cea a titrării amperometrice, însă precizia este egală sau mai mică decît a acesteia, întrucît curentul indicator este foarte sensibil la schimbări mici ale potențialului aplicat sau la variația căderii de potențial iR dintre electrozi, în urma reacțiilor ce au loc în soluție. Sensibilitatea mare a curentului indicator la variația tensiunii aplicate se datorează faptului că electrozii, în acest caz, nu lucrează la un potențial corespunzător curentului de difuziune limită. Curentul indicator este sensibil, de asemenea, şi la variații de temperatură şi agitarea soluției. Din această cauză, reproductibilitatea metodei se asigură prin menținerea constantă a acestor parametrii în timpul titrării.

La scară macro, titrările biamperometrice se pot

efectua cu o precizie de 0,1%, fără a construi curbe de titrare.

3.7.3.3. Aparatura. Aplicații

Titrarea biamperometrică se efectuează, în general, după schema redată în fig. 3.186. Pentru titrări speciale s-au construit aparate cu curent amplificat, aparate semiautomate sau aparate automate.

Electrozii cei mai folosiți sînt din platină, aur, mercur, grafit, cu o suprafață de 0,1-5 cm^2.

Tensiunea aplicată la electrozi este, în general, de cîteva sute de milivolți (10-500 mv). La titrările cu sisteme ireversibile, aceasta poate atinge valori de 1 volt și chiar mai mari.

Soluția trebuie agitată, fie cu un agitator mecanic, fie cu un agitator magnetic. Titrarea biamperometrică este folosită pentru indicarea punctului final în titrările bazate pe reacții de neutralizare, de precipitare, de complexare și reacții redox. In special, se folosește la reacțiile redox. Astfel, sistemul redox reversibil $I_2/2I^-$, se folosește la titrarea iodului cu tiosulfat; sistemul $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, la determinarea Fe(II) cu bicromat; Fe^{3+}/Fe^{2+}, la determinarea vanadiului din oțeluri. La dozarea unor halogeni se poate folosi sistemul Ag^+/Ag, utilizînd electrozi de argint.

De asemenea, metoda poate fi folosită la dozarea unor substanțe organice, care reacționează cu ionii mercurului (Hg^{2+} sau Hg_2^{2+}), formînd precipitate sau complecși, utilizînd electrodul de mercur. Prin folosirea complexonului III s-au stabilit, atît metode directe de dozare a unor ioni (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} etc.), cît și metode indirecte, după tratarea prealabilă a soluției cu un exces de complexon III.

3.8. Cronopotențiometrie

3.8.1. Considerații teoretice

Cronopotențiometria se bazează pe studiul curbelor potențial-timp, obținute la electroliza substanțelor electroactive, cu un curent constant și în prezența unui exces mare de electrolit indiferent, în soluție neagitată. Ca urmare, singurul mod de transfer în soluție este difuziunea. Electrodul de lucru - electrodul indicator, are o formă geometrică bine definită (placă, sîrmă cilindrică sau sferă), ceea ce determină un regim de difuziune caracteristic - liniar, cilindric sau sferic.

Determinările se efectuează în absența oxigenului, în scopul înlăturării posibilității de a se forma pelicule de oxizi la suprafața electrozilor, care ar deforma curbele potențial-timp (cronopotențiograme).

Astfel, dacă se consideră reacția de electrod de forma:

$$O_x + ne = Red \qquad (3.203)$$

potențialul electrodului va fi dat de relația lui Nernst:

$$E = E_0' + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[O_x]_e}{[Red]_e} \qquad (3.204)$$

unde s-au notat cu indice zero concentrațiile respective la suprafața electrodului, iar E' este potențialul redox formal al sistemului $O_x \rightleftarrows Red$, fiind dat de relația:

$$E_0' = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{f_{ox}}{f_{Red}} \qquad (3.205)$$

In cursul electrolizei $[O_x]_e$ descrește de la C la zero, simultan $[Red]_e$ crește de la zero la C și potențialul electrodului variază, teoretic, de la $+\infty$ la $-\infty$.

In momentul cînd $[O_x]_e = 0$, potențialul variază in-

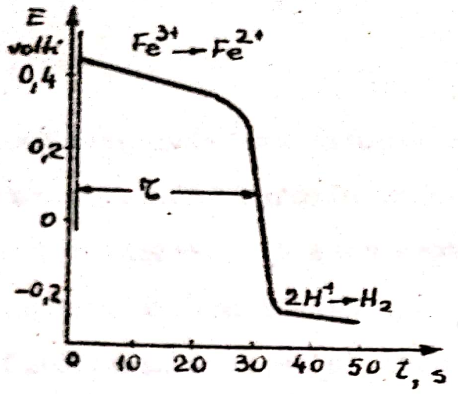


Fig.3.195. Cronopotenţiograma reducerii ionilor de Fe^{3+} în HCl.

bruse. Saltul de potenţial, practic, nu va fi infinit de mare, întrucît este limitat de reducerea (oxidarea) solventului.

Timpul ce trece de la începutul electrolizei pînă la variaţia bruscă a potenţialului se numeşte timp de tranziţie şi se notează cu τ. In fig. 3.195 este redată variaţia potenţialului electrodului de lucru în funcţie de timp, la reducerea ionilor de Fe^{3+}, în HCl.

Valoarea timpului de tranziţie, în cazul cînd substanţa electroactivă este transportată spre electrod prin difuziunea lineară, este dată de ecuaţia lui Sand:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFAD^{1/2}C}{2i} \qquad (3.206)$$

unde τ - timpul de tranziţie, în secunde;

D - coeficientul de difuziune al speciei electroactive;

C - concentraţia;

A - suprafaţa electrodului;

i - intensitatea curentului;

n - numărul de electroni inclus în procesul de electrod;

F - numărul lui Faraday.

Din ecuaţia (3.206) reiese că rădăcina pătrată a timpului de tranziţie este direct proporţională cu concentraţia particulelor (ionilor):

$$\tau^{1/2} = KD^{1/2}C \qquad (3.207)$$

ceea ce constituie baza aplicării analitice a cronopotenţiome-

triei.

Pe baza ecuației (3.206), respectiv (3.207), cronopotențiometria își găsește aplicații și la determinarea coeficientului de difuzie a ionilor, panta dreptei $\tau^{1/2} = f(C)$, fiind proporțională cu $D^{1/2}$.

De asemenea, din ecuația (3.206) urmează că $i\tau^{1/2}$ este constant, dacă substanța este transportată prin difuziune. Această proprietate a ecuației lui Sand servește la verificarea experimentală a regimului de transport al materiei.

Potențialul electrodului în funcție de timp, pentru procese reversibile, implicînd ambele specii solubile, O_x și Red, este dat de relația dedusă de Karaoglanoff:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \qquad (3.208)$$

unde:

E - potențialul electrodului de lucru;

t - timpul în secunde.

Din ecuația (3.208) se deduce că E are valoarea $E_{\tau/4}$ ($E_{1/4}$) la $t = \frac{\tau}{4}$.

Ecuația (3.208) este analoagă cu ecuația undei polarografice. Intr-adevăr, înlocuind $\tau^{1/2}$ cu i_d și $t^{1/2}$ cu i, ecuația lui Karaoglanoff devine identică cu ecuația undei polarografice.

In cazul utilizării unui electrod de mercur, $E_{\tau/4}$ este identic cu potențialul de semiundă determinat polarografic.

Din ecuația (3.208) mai rezultă că dacă se reprezintă grafic $\log \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$ în funcție de E se obține o dreaptă a cărei pantă reciprocă este egală cu $\frac{2,3\ RT}{nF} = \frac{0,059}{n}$ la temperatura de 25°C. Relația se poate deci utiliza la determinarea numărului de electroni n, participanți la reacția electrochimi-

că. In fig. 3.136 sînt redate curbele logaritmice obținute la reducerea Tl(I), Pb(II) și Bi(III)

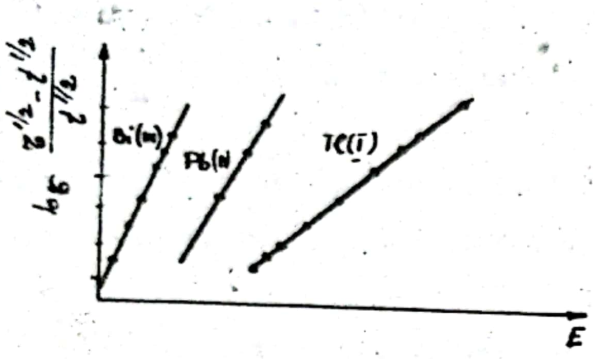


Fig.3.196.

Relația $\log \frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}$ în funcție de E' pentru procese reversibile cu diferite valori ale lui n.

Potențialul electrodului în funcție de timp, pentru un proces ireversibil, este dat de relația formulată de Delahay și Berzins:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{nFCK^{\circ}}{i} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right] \quad (3.209)$$

unde:

n_a - este numărul de electroni participanți în etapa care determină transferul de sarcini;

n - este numărul de electroni participanți în reacția de electrod globală;

K° - constanta de viteză standard a reacției eterogene;

α - coeficientul de transfer al procesului.

Primul termen al ecuației (3.209) reprezintă potențialul electrodului la + = 0, deci

$$E_{t=0} = \frac{RT}{n_a F} \ln \frac{nFCK^{\circ}}{i} \quad (3.210)$$

Acest potențial, depinzînd de curent, cronopotențiograma unui proces ireversibil se va deplasa în oarecare măsură pe axa potențialelor în funcție de i.

Reprezentînd E în funcție de $\log \left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]$ pe baza

ecuației (3.209) se obține o dreaptă cu panta $\frac{RT}{\alpha n_a F}$. Din valoarea pantei se poate calcula αn_a, iar pe baza relației (3.210) se poate calcula valoarea constantei de viteză eterogenă K^o.

Potențialul electrodului la timpul $t = \frac{\tau}{4} = E_{1/2}$ nu are o semnificație deosebită în acest caz.

3.8.2. Aparatura. Aplicații

Montajul principal folosit în cronopotențiometria la curent constant este redat în fig. 3.197.

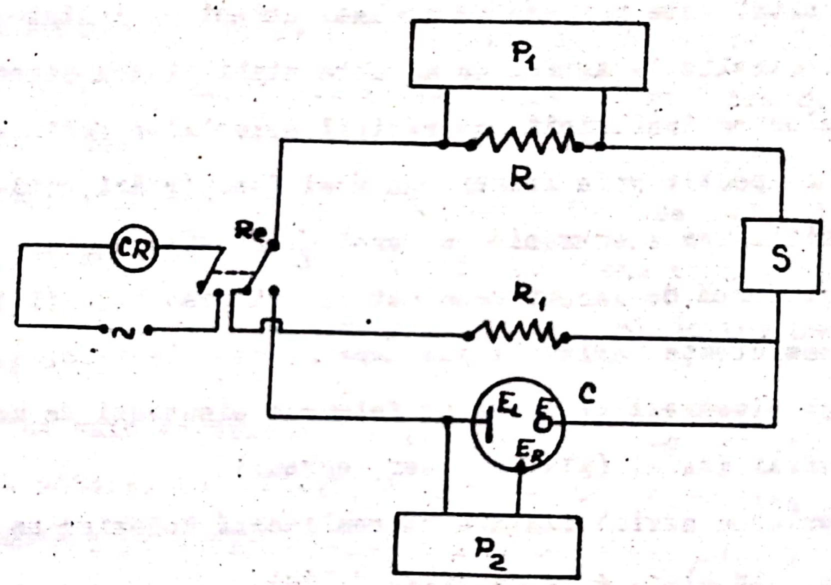


Fig.3.197. Schema montajului folosit în cronopotențiometrie la curent constant:

S - sursa de curent constant;

C - celula de electroliză cu cei 3 electrozi(E_L - electrodul de lucru; E_A - electrodul auxiliar; E_R - electrodul de referință);

R - rezistența de precizie;

R_1- rezistența egală cu rezistența celulei;

P_1,P_2 - potențiometre;

CR - cronometru;
R_e - releu.

Intensitatea curentului se determină sub formă de cădere de potențial iR, pe rezistența de precizie R, cu potențiometrul P_1. Potențialul electrodului de lucru în funcție de timp se determină cu P_2, care poate fi un potențiometru înregistrator, un osciloscop, sau un voltmetru electronic. Cronometrul CR este acționat simultan cu releul R_e, prin pornirea, respectiv oprirea curentului de electroliză.

R_2 este astfel legată în circuit, încît curentul trece prin această rezistență cînd electroliza este oprită. In acest fel, circuitul este parcurs de același curent și înaintea și în cursul electrolizei. Astfel se mărește stabilitatea curentului, prin eliminarea încălzirii sau răcirii celorlalte rezistențe din circuit, respectiv prin asigurarea unei funcționări optime a unui stabilizator electronic ca sursă de curent.

Drept sursă de curent constant se folosesc baterii în serie, cu rezistențe variabile sau amperostate electronice.

Drept electrozi de lucru se folosesc electrozi de mercur sau electrozi solizi (platină, aur, carbon).

Difuziunea strict liniară se realizează folosind un electrod plan, circular, ecranat (fig. 3.198).

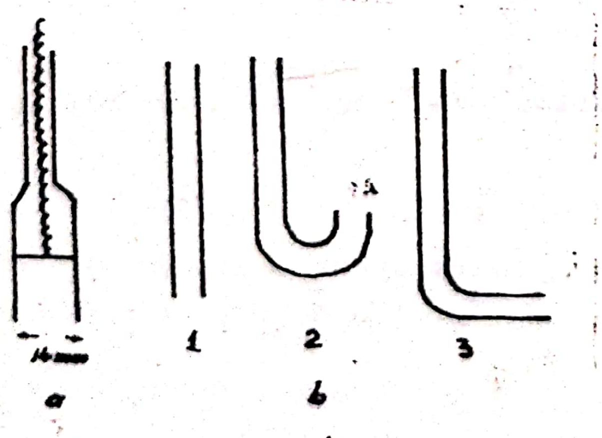


Fig. 3.198.

Electrod de platină ecranat (a) și tuburi de legătură (b).

Legînd electrodul de platină de capătul inferior al unuia dintre tuburile de legătură, reprezentate în fig. 3.198 se poate asigura, după necesităţi, difuziunea verticală sau orizontală.

Suprafaţa reală a electrozilor de lucru se calculează cu ajutorul ecuaţiei lui Sand, determinînd timpul de tranziţie al unor ioni în concentraţie cunoscută şi pentru care D este determinat cu mare precizie. Pentru acest scop s-au folosit ionii de Cd^{2+}, Fe^{3+}, Tl^{+}.

Cercetările cronopotenţiometrice efectuate cu electrozi solizi din metale nobile (Pt şi Au) au scos în evidenţă că aceste metale, supuse unei polarizări anodice, se acoperă cu un film de oxigen chemosorbit şi de oxid, echivalent cu circa 600-1000 microcoulombi/cm^2. Existenţa acestui film de oxid are două consecinţe importante.

1. Dacă substanţa electroactivă se oxidează (sau se reduce), în domeniul de potenţiale unde are loc oxidarea (sau reducerea) electrodului, se obţin valori mărite pentru τ şi devine necesară aplicarea unei corecţii.

2. Stratul de oxid favorizează unele reacţii electrochimice, respectiv inhibă altele. In general, filmul de oxid favorizează reacţiile de reducere şi opreşte reacţiile de oxidare, mărind supratensiunea electrooxidării. Din aceste motive, înaintea determinărilor cronopotenţiometrice, electrozii solizi trebuie supuşi unui tratament menit să asigure formarea, respectiv, eliminarea completă a stratului de oxid.

Mercurul, în schimb, nu necesită un tratament prealabil. Acesta este utilizat în cronopotenţiometrie sub formă de electrod picurător, respectiv staţionar; picătură suspendată sau electrod cu suprafaţa mare ("pool electrode").

Drept electrod auxiliar, practic nepolarizabil, se foloseşte, fie un electrod de platină cu suprafaţă mare, fie un

electrod de mercur.

Drept electrod de referință se folosește un electrod de calomel sau de clorură de argint. Electrodul de referință este prevăzut cu un vîrf ascuțit pentru a putea fi așezat cît mai aproape de electrodul de lucru, reducînd astfel căderea de potențial iR între cei doi electrozi.

Celulele de electroliză utilizate în cronopotențiometrie au forme diferite, determinate, în primul rînd de natura electrodului de lucru. In principiu, ele sînt prevăzute cu cei trei electrozi (de lucru, auxiliar și de referință) și cu tuburi corespunzătoare, pentru a asigura eliminarea oxigenului și schimbarea soluției de analizat.

In fig.3.199 este redată o celulă cu electrod de mercur sub formă de picătură suspendată, iar în fig. 3.200 este redată o celulă cu elcctrod de platină.

Exactitatea metodelor cronopotențiometrice depinde de exactitatea determinării timpului de tranziție. S-au propus mai multe procedee pentru determinarea timpului de tranziție, empirice, grafice și de calcul.

Criteriul corectitudinii acestor procedee constă în proprietatea produsului $i\,\tau^{1/2}$ de a rămîne constant, dacă variază i, cînd procesul electrochimic este controlat numai de difuziune.

Pentru procese reversibile, în care se obțin cronopotențiograme bine formate, se recomandă metoda propusă de Delahay și Berzins ilustrată în fig. 3.201. Se trag tangentele AC și BD la curbă, precum și paralele, AB și CD cu axa timpului. Se fixează punctele E respectiv F astfel încît CE = CD/4 și AF = = AB/4 și se trage linia EF. Intersecția acestor drepte cu cronopotențiograma determină punctul I. Ordonata acestui punct este $E_{\tau/4} = E_{1/2}$, iar lungimea paralelei GH cu axa timpului

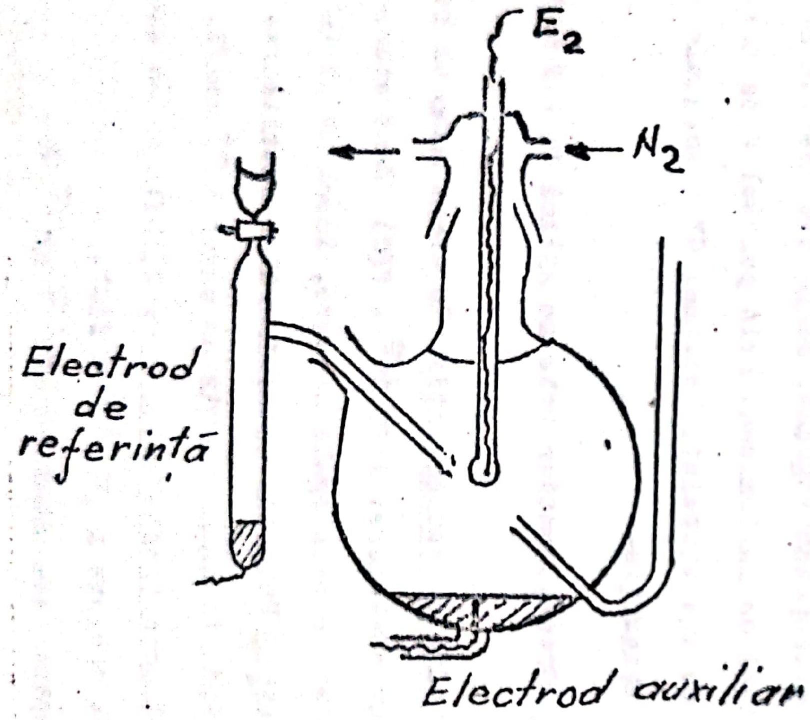


Fig.3.199. Celulă de electroliză cu electrod de mercur.

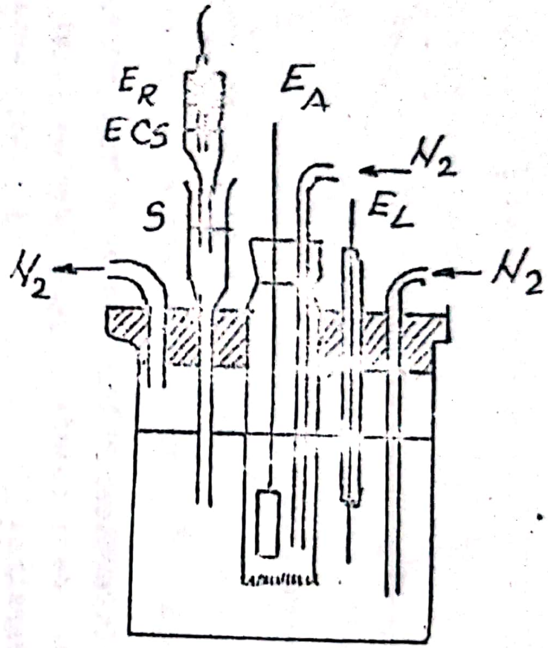


Fig.3.200. Celulă de electroliză cu electrod de platină: E_L - electrod de lucru; E_A - electrod auxiliar; E_R - electrod de referință S - sifon electrolitic.

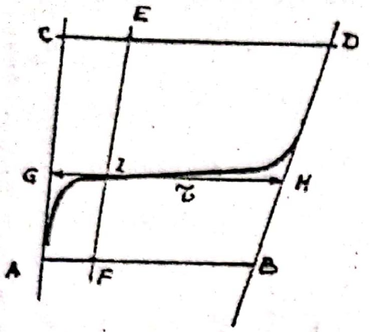


Fig.3.201. Determinarea timpului de tranziție după metoda lui Delakay și Berzins.

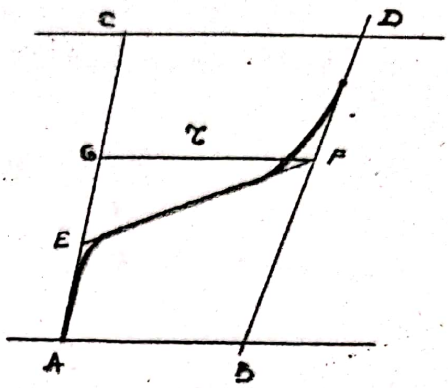


Fig.3.202. Determinarea timpului de tranziție după metoda lui Reinmuth.

este egală cu τ . Metoda grafică a lui Renmuth se poate aplica și la cronopotențiograme deformate (fig.3.202). Mai întîi se trag paralelele AB și CD cu axa timpului, apoi tangentele AC și BD la cronopotențiogramă, respectiv dreapta EF aproximativ prin punctul de inflexiune. Prin punctul F se trage o a treia paralelă cu axa timpului, lungimea GF a acesteia reprezentînd timpul de tranziție.

Aplicații. Cronopotențiometria se aplică în mai multe domenii.

1. Determinări de concentrații. In acest scop se folosește metoda curbei de etalonare: $i\,\tau^{1/2} = f(C)$. Dacă ordonata la origine a dreptei nu este egală cu zero, înseamnă că în soluție există impurități. Precizia determinărilor cantitative este în jur de 1%, pînă la concentrații de circa 10^{-4} mol/l.

2. Determinarea coeficientului de difuzie D. In acest scop se construiește dreapta $i\,\tau^{1/2} = f(C)$.

Panta dreptei este egală cu: $nF\pi^{1/2} AD^{1/2}/2$.

3. Studii de cinetică chimică, electrochimică şi de mecanisme de reacţii ale unor sisteme anorganice şi organice, atît în mediu apos, cît şi neapos sau în topitură.

Cronopotenţiometria se aplică la studii de cinetică chimică în mod analog cu alte metode de determinare a concentraţiei substanţelor. Avantajul ei constă în posibilitatea studierii reacţiilor chimice cuplate cu reacţii de transfer de sarcină.

4. Studii de adsorbţie pe electrozi. In cazul adsorbţiei, $i \cdot \tau^{1/2}/C$ nu mai este independent de τ, creşte cu descreşterea acestuia. S-a cercetat efectul substanţelor adsorbite asupra proceselor de electrod.

5. Studiul formării diferitelor filme (mai ales de oxid) pe electrozi solizi.

3.9. Metoda culometrică de analiză

3.9.1. Generalități

In analiza culometrică dozarea unei substanțe se realizează prin măsurarea cantității de electricitate care a trecut prin celula de electroliză în timpul transformării complete a substanței cercetate la unul dintre electrozii celulei sau a interacțiunii ei cu o substanță generată la anodul său catodul celulei.

Inițial această metodă s-a denumit coulombmetrie, de la cuvîntul "coulomb", care definește unitatea de măsură pentru cantitatea de electricitate.

Relația între cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză, Q și cantitatea de substanță transformată electrochimic G este dată de legea lui Faraday:

$$G = \frac{Q.M}{nF} \qquad (3.211)$$

unde: M - este greutatea moleculară (atomică) a substanței de dozat; n - numărul de electroni participanți la reacția de electrod; F - numărul lui Faraday (96.487 coul. /val.pe scara C = 12,00, Ag = 107,87).

Pentru ca relația (3.211) să poată fi folosită în analiza culometrică este necesar ca randamentul de curent al electrolizei să fie de 100%, adică cantitatea de electricitate Q, asociată tuturor reacțiilor ce au loc la electrod să corespundă exact, pe baza acestei relații, cantității de substanță pe care dorim s-o dozăm, deci, la electrod, să nu aibă loc și alte reacții paralele, cum ar fi electroliza apei, care ar micșora randamentul curentului.

De exemplu, în cazul depunerii cuprului, dintr-o soluție de sulfat de cupru, este necesar să aibă loc numai reacția:

$Cu^{2+} + 2e = Cu^{0}$ şi nu reacţia $Cu^{2+} + 1e = Cu^{+}$, sau descărcarea ionilor de hidrogen: $2H^{+} + 2e = H_2$.

In funcţie de modul cum are loc transferul de electroni între electrozi şi substanţa de dozat, deosebim, culometrie primară şi culometrie secundară.

In primul caz, transferul de electroni are loc direct între electrod şi substanţa de dozat (proces primar), ca de exemplu: $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$.

In cel de al doilea caz, transferul de electroni are loc pe cale indirectă, prin intermediul altei substanţe (intermediar culometric), care participă direct la reacţia de electrod, iar produsul ei de electroliză reacţionează apoi cu substanţa de dozat (proces secundar). Astfel, la dozarea culometrică a Fe^{3+}, acesta poate fi redus şi pe cale indirectă cu Ti^{3+}, generat prin electroliză, la catod, din Ti^{4+}, conform reacţiilor:

$$Ti^{4+} + e = Ti^{3+} \quad \text{(proces primar)}$$

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+} \quad \text{(proces secundar)}$$

Din punct de vedere analitic este indiferent dacă substanţa de dozat participă total la reacţia de electrod, sau parte la reacţia de electrod şi parte la procesul secundar, cu condiţia ca suma reacţiilor electrochimice să corespundă unui consum de electricitate echivalent reacţiei globale primare a substanţei de dozat, adică randamentul dozării să fie de 100%.

Această depinde de potenţialul electrodului de lucru, care se poate stabili, pe baza curbelor de polarizare i-E, a substanţei de dozat (A), a intermediarului culometric (B) şi a electrolitului indiferent sau solventului (C).

In fig. 3.203 este redată curba de polarizare a unei soluţii ce cuprinde aceşti componenţi.

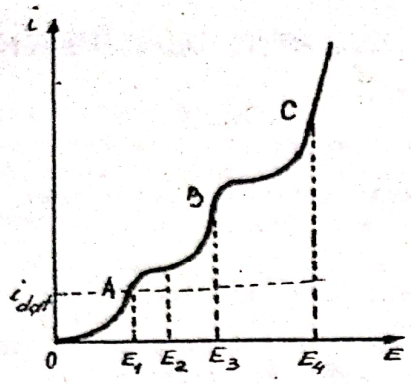


Fig.3.203. Alegerea potențialului electrodului de lucru; curba i-E a unei soluții care cuprinde substanța de dozat, intermediarul culometric (B) și electrolitul indiferent (C).

Se observă că, dacă potențialul electrodului de lucru are valoarea E_1 sau E_2, la electrod are loc numai reacția primară a substanței de dozat. Dacă potențialul electrodului e fixat la valoarea E_3, substanța de dozat, parte se reduce direct la electrod, și parte se reduce prin intermediul substanței generate la electrod din intermediarul culometric B, randamentul de curent al determinării, fiind de 100%.

Dacă însă determinarea culometrică se efectuează la potențialul E_4 al electrodului de lucru, concomitent cu reacțiile precedente, are loc și reacția electrochimică nedorită a substanței C și randamentul de curent va fi sub 100%.

Deci, pentru asigurarea unui randament de curent de 100%, este necesar, ca, pe baza curbelor i-E ale sistemelor prezente in soluția de analizat să se aleagă în așa fel potențialul electrodului de lucru, încît reacțiile electrochimice care scad randamentul curentului, să nu aibă loc.

In funcție de felul cum se stabilește (controlează) potențialul electrodului de lucru, analiza culometrică cuprinde două variante: analiză culometrică la potențial constant (culometrie potențiostatică) și analiză culometrică la curent constant (culometrie amperostatică) denumită și titrare culometrică.

In culometria potențiostatică, potențialul electrodului

de lucru se controlează din exterior, prin reglarea continuă a tensiunii aplicate pe celulă, la o valoare corespunzătoare curentului limită a substanței de dozat (E_2 fig. 3.203) iar în columetria amperostatică potențialul electrodului de lucru se stabilește cu ajutorul intermediarului culometric.

3.9.2. Culimetrie potențiostatică

3.9.2.1. Generalități

In culometria la potențial constant, substanța de dozat este supusă unei reacții electrochimice directe la electrodul de lucru, al cărei potențial se menține constant față de un electrod de referință. Valoarea potențialului se alege în așa fel, încît la electrodul respectiv, să aibă loc numai reacția substanței de dozat. (De exemplu, dacă în soluția de analizat se găsesc ioni de Cd^{2+} și de Pb^{2+} și dorim să dozăm numai plumbul, atunci potențialul electrodului de lucru îl fixăm la valoarea corespunzătoare curentului de difuziune limită al ionilor de plumb (0,5 V, fig. 3.204).

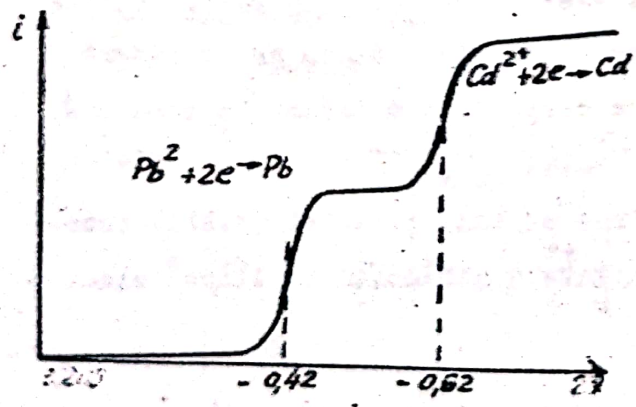


Fig. 3.204. Polarograma ionilor, Pb^{2+} și Cd^{2+} în KNO_3.

Electroliza se efectuează în soluții bine agitate, în prezența unui exces de electrolit indiferent, încît curentul este determinat de viteza de difuziune a speciei electroactive de dozat. Curentul observat corespunde integral acestei substanțe și descrește în timp pînă la valoarea zero sau la valoarea curentului rezidual.

Forma curbelor i-t depinde însă, de potenţialul electrodului de lucru. Astfel, dacă potenţialul acestui electrod corespunde curentului limită, curentul de electroliză descreşte exponenţial, conform ecuaţiei lui Lingane (3.117) pînă la valoarea minimă, aproape constantă, a curentului rezidual (curba 1, fig.3.205).

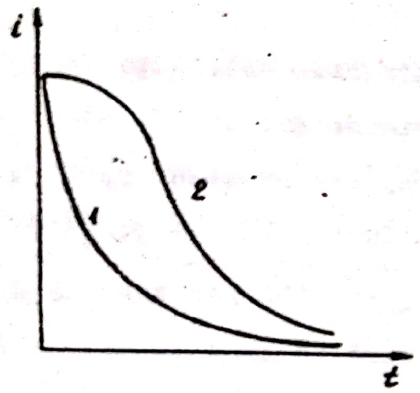


Fig.3.205. Curbele i-t ale curentului de electroliză: 1-potenţialul electrodului de lucru corespunde curentului limită; 2-potenţialul electrodului de lucru este mai mic decît cel corespunzător curentului limită.

In cazul cînd potenţialul electrodului este mai mic decît cel corespunzător curentului limită (E_1, fig. 3.203), curentul de electroliză, la început rămînînd aproae constant, apoi scade exponenţial (curba 2, fig. 3.205).

In culometria potenţiostatică electroliza se consideră terminată, cînd intensitatea curentului a scăzut la zero sau la valoarea curentului rezidual.

Calculul analizei se face pe baza relaţiei (3.211), cunoscînd cantitatea de electricitate Q consumată în timpul electrolizei substanţei de dozat.

3.9.2.2. Determinarea cantităţii de electricitate

In culometria la potenţial constant, cantitatea de electricitate care trece prin celulă, de la începutul electrolizei şi pînă la timpul t(Q_t) este egală cu integrala funcţiei i-t:

$$Q_t = \int_0^t i_t \, dt \qquad (3.212)$$

In cazul cînd curentul descrește exponențial de la începutul electrolizei, pe baza ecuației lui Lingane, vom avea:

$$Q_t = \int_0^t i_o \cdot 10^{-Kt} \, dt \qquad (3.213)$$

Valoarea acestei integrale se poate calcula din datele experimentale sau se determină cu ajutorul unor integratori curent-timp.

3.9.2.2.1. Metode de calcul

In conformitate cu ecuația lui Lingane, curentul de electroliză va scădea la zero sau la valoarea curentului rezidual, numai după un timp infinit de lung. Acest inconvenient se poate elimina folosind metode de calcul pentru evaluarea lui Q_t.

La folosirea acestor metode, transformarea substanței de dozat nu se face 100%, ci numai 90-99%, iar numărul de coulombi, corespunzători transformării integrale, se calculează din cîteva date obținute în cursul electrolizei.

Există mai multe metode de calcul, dintre care vom descrie metoda lui Hanamura și metoda lui Mac Nevin și Baker.

a. Metoda lui Hanamura

Rezolvînd integrala (3.213):

$$Q_t = \int_0^t i_o \cdot 10^{-Kt} \, dt = -\frac{i_o}{2{,}303\ K}\left[10^{-Kt}\right]_0^t = \frac{i_o}{2{,}303\ K}(1-10^{-Kt}) =$$

$$= 0{,}4343 \left[\frac{i_o}{K} - \frac{i_t}{k}\right] \quad \text{se obține}$$

$$Q_t = 0{,}4343 \left[\frac{i_o}{K} - \frac{i_t}{K}\right] \qquad (3.214)$$

din care se observă că Q_t este funcție liniară de i_t.

Pentru determinarea lui Q_∞ se determină cîteva valori ale lui i_t și Q_t (cu un culombmetru) și se reprezintă grafic

Q_t în funcţie de i_t. Prin extrapolarea dreptei obţinute, la $i = o$, se obţine Q_∞ . Eroarea extrapolării scade dacă punctele de pe grafic corespund domeniului în care curentul de electroliză a scăzut la 10-1% din valoarea iniţială

2. <u>Metoda lui Mac Nevin şi Baker</u>. Din relaţia (3.214) se observă că la $t = \infty$, valoarea limită a integralei (3.213) este:

$$Q_\infty = 0{,}4343 \frac{i_o}{K} \quad (3.215)$$

Cunoscînd deci pe i_o şi k se poate calcula Q_∞ . Pentru acest scop se determină, în cursul electrolizei, cîteva valori ale lui i_t şi se reprezintă grafic i_t în funcţie de t. Pe baza relaţiei:

$$\log i_t = \log i_o - Kt \quad (3.216)$$

la reprezentarea grafică se obţine o dreaptă cu pantă K şi ordonată la origine $\log i_o$.

Condiţia aplicării acestor metode este ca valoarea lui K să fie strict constantă în cursul electrolizei, adică temperatura şi viteza de agitare să fie strict constante. Metodele de calcul, bazate, în general, pe reprezentări grafice, au avantajul de a reduce timpul de electroliză. Precizia lor însă este limitată. De aceea, pentru determinarea lui Q, în practică, se folosesc integratori curent-timp.

3.9.2.2.2. <u>Determinarea lui Q_t cu ajutorul integratorilor</u>

Integratorii curent-timp sînt de mai multe feluri: integratori electrochimici, electromecanici, electronici.

1. <u>Integratorii electrochimici</u>, culometrele, sînt celule de electroliză care sînt legate în serie cu celula în care se face dozarea şi în care curentul de integrat produce o transformare electrochimică cu randament de 100%. Produşii de

reacţie din culometru se determină prin metode analitice obişnuite, iar din cantitatea lor, pe baza legii lui Faraday, se calculează cantitatea de electricitate, care a trecut prin culometru.

Există mai multe tipuri de astfel de culometre.

a. Culometre graimetrice. In aceste culometre produşii de electroliză se depun pe electrodul de lucru al culometrului, care apoi sînt cîntăriţi.

Cele mai folosite culometre gravimetrice sînt culometrul de argint şi culometrul de cupru.

Culometrul de argint este format dintr-un creuzet de platină, drept catod, şi un inel din argint, drept anod, avînd ca electrolit, o soluţie de azotat de argint 10%. Inelul de argint este înfăşurat într-o membrană semipermeabilă pentru a împiedica antrenarea pulberii de argint din anod. Densitatea curentului trebuie să fie de ~ 2 A/dm^2.

Cunoscînd că un coulomb separă 1,118 mg Ag, cantitatea de electricitate se calculează pe baza relaţiei:

$$Q = \frac{m}{1,118}$$

în care m – cantitatea de argint separată la catod, în mg.

Culometrul cu cupru este format, de obicei, dintr-o placă de cupru drept catod, suspendată între două plăci de cupru pur, care constituie anodul, iar ca electrolit, o soluţie alcoolică de sulfat de cupru, acidulată cu acid sulfuric (125 g $CuSO_4$ + + 50 g H_2SO_4 conc. + 50 g alcool etilic, pentru un litru apă distilată).

Acidul sulfuric împiedică hidroliza ionilor cuprugi, iar alcoolul împiedică oxidarea cuprului, care se depune pe catod. Densitatea curentului trebuie să fie 1-1,5 A/dm^2.

Ţinînd seama că un coulomb separă 0,3292 mg cupru, cantitatea de electricitate este:

$$Q = \frac{m}{0,3292}$$

In general, culometrele gravimetrice nu se folosesc în analize curente, deoarece necesită o mînuire laborioasă.

b. Culometre de titrare. In aceste culometre cantitatea produşilor de electroliză se determină prin titrare, operaţie ce necesită un timp mai scurt, în comparaţie cu o determinare gravimetrică.

Culometrul de titrare cu argint are anodul format din sîrmă de argint, izolat într-un tub de sticlă. Partea inferioară a sîrmei e introdusă într-o soluţie de KNO_3 10%, peste care se toarnă o soluţie de $Cu(NO_3)_2$ 70% sau HNO_3 0,5 M şi în care se introduce catodul format dintr-o plăcuţă de platină.

După efectuarea electrolizei, argintul dizolvat anodic se titrează. Eroarea este de 0,1% pentru o intensitate de curent de 0,2 A. Durata electrolizei este de $\cong$ 2 ore.

In culometrul propus de Lingane şi Small, care are drept anod o spirală de argint (S = 80 cm^2) iar drept catod, o plăcuţă de platină (S = 40 cm^2), într-o soluţie de KBr (0,03 m) şi K_2SO_4 (0,2 M), se titrează ionii de hidroxil formaţi prin electroliza soluţiei de KBr:

$$2\ Ag + 2\ Br^- + 2H_2O = 2\ AgBr + H_2 + 2OH^-$$

Titrarea se efectuează cu HCl 0,01 M, potenţiometric, cu electrod de sticlă: Fiecare ml de soluţie de 0,01 M HCl corespunde la 0,965 C. Pentru obţinerea unor rezultate cît mai bune este necesar să se ia o serie de precauţii:

- să se prevină carbonatarea soluţiei alcaline, prin barbotare cu aer purificat de CO_2;

- să se lucreze la întuneric, deoarece Ag Br se descompune şi bromul, prin hidroliză, produce H^+ care modifică pH-ul;

$$Br_2 + HOH = H^+ + Br^- + HO\,Br$$

- să nu se folosească o soluţie de KBr mai conc. de 0,03 M, deoarece se formează complecşi ca, $Ag\,Br_2$, care se reduc, depunîndu-se argint la catod şi astfel se micşorează randament de curent al formării OH^-. Precizia determinărilor este de ~1%, pentru cantităţi de electricitate sub 1 C; pentru valori mai mari de 10 C, precizia ajunge ± 0,1%.

Culometrul cu iod (fig.3.206) constă dintr-un anod sub formă de placă de platină, pe care se depune iod, prin oxidare, şi dintr-un catod din fir de platină. Ca electrolit se foloseşte o soluţie de KI sau NaI 30%.

Pentru a evita difuziunea moleculelor de iod de la anod la catod, catodul este introdus într-o soluţie de HCl 3M. Cele două soluţii, avînd densităţi diferite, nu se amestecă simţitor în timpul electrolizei.

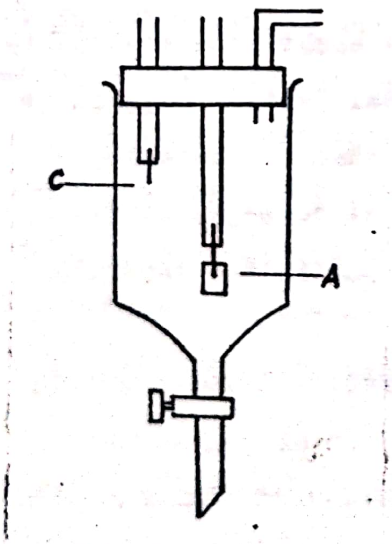


Fig.3.206. Culometru cu iod:
A - anodul
C - catodul.

Soluţia acidulată de I_2 în KI se titrează apoi cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 N, în prezenţa de amidon. Cantitatea de electricitate se calculează cu relaţia:

$$Q = m\ 9{,}65\ f$$

unde:

m - numărul de ml de tiosulfat consumaţi la titrare (1 ml $S_2O_3Na_2$

0,1 N corespunde la 9,65 C);
f - factorul de transformări.

C. Culometre cu gaze. In aceste culometre se măsoară volumul gazului rezultat în timpul electrolizei, din care apoi se calculează cantitatea de electricitate.

Cel mai comod este culometrul cu oxigen-hidrogen (cu gaz tonant), format dintr-o biuretă de gaze gradată şi un vas de nivel (fig.3.207). La baza biuretei sînt fixaţi doi electrozi de platină sau de nichel. Electrolitul, de obicei, este o soluţie de K_2SO_4 sau Na_2SO_4 0,5 N. In cazul cînd electrozii sînt din nichel, se foloseşte ca electrolit o soluţie de NaOH sau KOH 10% - 20%.

Inainte de începerea determinării soluţia trebuie saturată cu gaz tonant. In acest scop se trece, timp de 5 minute un curent de 50 - 100 mA. Gazul produs saturează soluţia, prin ridicări şi coborîri ale vasului de nivel. După această operaţie, gazul se elimină prin partea superioară a biuretei şi se începe electroliza.

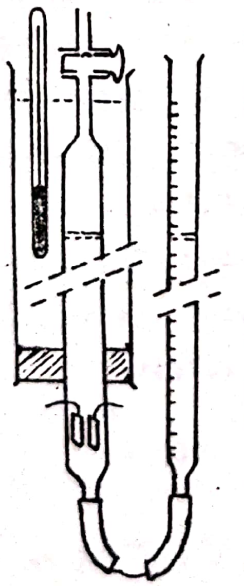


Fig.3.207. Culometru cu gaz.

După efectuarea electrolizei, volumul gazului degajat se reduce la condiţii normale, introducînd şi corecţia pentru presiunea parţială a vaporilor de apă.

Teoretic, 1 coulomb este egal cu 0,174 ml gaz format în condiţii standard. Experimental s-au găsit valori foarte apropiate, de exemplu, 0,17394 ml, în cazul folosirii soluţiei 0,5 M de K_2SO_4. In calcule se

folosește această valoare: $Q = \frac{V_o}{0,17394}$

Electrolitul din culometru trebuie să fie complet liber de impurități, care pot fi oxidate sau reduse de amestecul tonant. Dacă în loc de sulfat de potasiu se folosește sulfat de hidrazină (0,1 N), la anod se dezvoltă azot:

$$NH_2 - NH_2 - 4e \longrightarrow N_2 + 4H^+$$

iar la catod hidrogen:

$$4H^+ + 4e = 2H_2$$

Deci, teoretic, volumul de gaz produs de 1 coulomb este același, ca și în cazul culometrului cu oxigen-hidrogen. Echivalența stabilită practic este: 1 coulomb = 0,1738 ± 0,0005 N_2+H_2.

Cu acest culometru se poate lucra cu densități de curent mai mici de 0,01 A/dm^2.

d) <u>In culometrele colorimetrice</u>, produșii de electroliză se determină colorimetric (spectrofotometric).

e) <u>In culometriile culometrice</u>, produșii de electroliză se determină tot pe cale electrochimică. De exemplu, cantitatea de metal depusă pe catodul culometrului în timpul electrolizei se poate determina prin redizolvare anodică, la curent constant. Din timpul necesar redizolvării complete a depozitului metalic, se calculează cantitatea de electricitate consumată.

f. <u>In culometrul cu mercur</u> (fig.3.208) se măsoară lungimea unei coloane de mercur ce se depune într-o capilară etalonată. Anodul e format dintr-un strat de mercur, iar catodul din iridiu, iar, ca electrolit, tetraiodomercuriatul de potasiu.

In timpul electrolizei pe catod se formează picături de mercur, care cad în capilară, iar la anod are loc dizolvarea mercurului.

Cînd se umple capilara, mercurul este adus din nou în spa-

ţiul catodic.

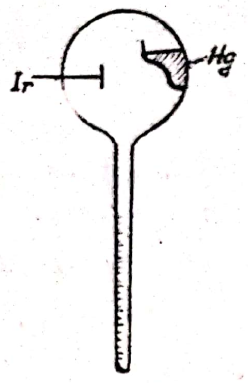


Fig.3.208. Culemercur.

2. <u>Integratori electromecanici</u>. Există mai multe tipuri. De exemplu, există înregistrări de curbe curent-timp, iar cantitatea de electricitate se obţine prin planimetrarea suprafeţei de sub curbă. De asemenea, există motoare de integrare, la care numărul total de rotaţii este proporţional cu cantitatea de electricitate de integrat. Factorul de proporţionalitate se stabileşte prin etalonare.

Motoarele de integrare sînt motoare de curent continuu cu magnet permanent şi cu inerţie foarte mică, a căror viteză de rotaţie, într-un domeniu restrîns, este proporţională cu tensiunea de alimentare.

Curentul de integrat se aplică motorului de integrare sub forma unei căderi de potenţial pe o rezistenţă fixă.

3. <u>Integratorii electronici</u> realizează integrarea curentului de electroliză pe cale electronică. Există integratori electronici digitali şi integratori electronici analogi.

La integratorii digitali curentul de integrat, sub formă de cădere de potenţial, încarcă un condensator, care apoi se descarcă printr-un tiratron.

Impulsurile astfel produse sînt numărate de un contor obişnuit, suma lor fiind proporţională cu Q. Aceste aparate necesită o tensiune de alimentare bine stabilizată. Precizia lor este scăzută (~ 1%).

La integratorii analogi se măsoară tensiunea de la bornele unui condensator încărcat de curentul de integrat sub forma căderii de potenţial (după amplificare).

3.9.2.3. Aparatura. Aplicaţii.

Analiza culometrică la potenţial constant se efectuează după următoarea schemă (fig.3.209). Partea principală a instalaţiei o constituie potenţiostatul, care menţine constant

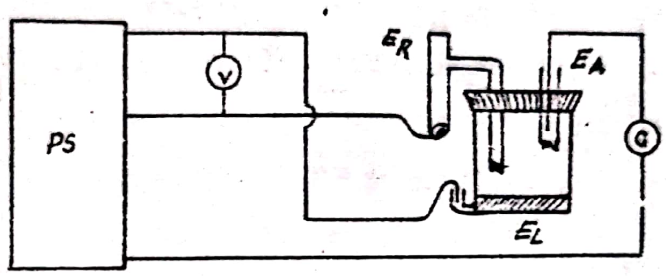


Fig.3.209.. Instalaţia pentru analiza culometrică la potenţial constant: PS – potenţiostat; V – voltmetru; C – culometru; E_L – electrod de lucru; E_R – electrod de referinţă; E_A – electrod auxiliar.

potenţialul electrodului de lucru în timpul electrolizei.

Reglarea potenţialului acestui electrod se poate face şi manual, dar mai puţin precis.

In prezent există aparate cu circuite electronice, mai recent, cu circuite tranzistorizate, care permit efectuarea automată a analizei culometrice potenţiostatice cu mare precizie.

Electrozi şi celule pentru culometria potenţiostatică. In culometria potenţiostatică celula de electroliză cuprinde trei electrozi: electrodul de lucru, electrodul auxiliar şi electrodul de referinţă, faţă de care se măsoară potenţialul electrodului de lucru.

Ca electrozi de lucru se folosesc electrozi din platină, mercur sau cărbune. Ca electrod auxiliar se foloseşte, de obicei, o sîrmă de platină, iar ca electrod de referinţă, electrodul de calomel saturat.

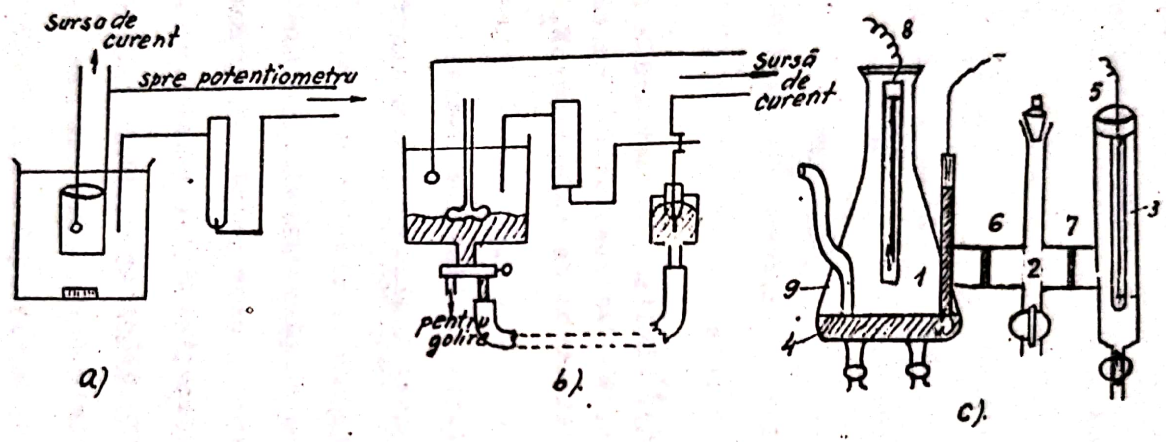


Fig.3.210. Celule pentru culometria la potențial constant:
a – celula cu electrod de platină; b – celulă cu electrod de lucru din mercur; c – celulă cu electrodul de lucru din mercur cu spațiu catodic separat; 1 – spațiul catodic; 2 – punte de sare; 3 – spațiu anodic; 4 – catodul de mercur; 5 – anodul; 6 și 7 – diafragme; 8 – electrodul de referință; 9 – tub pentru barbotarea unui gaz inert.

Celula de electroliză, pe lîngă electrozi, mai poate fi prevăzută cu un tub pentru introducerea unui gaz inert, eventual cu un tub pentru umplere şi golire şi cu un sistem de agitare.

In fig.3.210 sînt redate cîteva celule tipice, cu electrozi de lucru de platină (a) şi de mercur (b şi c).

Celula cu catod de mercur are următoarele avantaje:

- potenţialele de separare pe mercur pot fi cunoscute din polarogramele obţinute cu electrodul picător de mercur;
- supratensiunea de degajare a hidrogenului pe mercur,fiind mult mai mare decît pe platină, face posibilă folosirea unui domeniu mai larg de potenţial pentru separarea ionilor metalici fără pericolul de a se separa, concomitent, şi hidrogen.

Aplicaţii. Metoda culometrică la potenţial constant se aplică la dozarea unor ioni (cationi şi anioni), la dozarea unor substanţe organice, la determinarea numărului de electroni,care intervin în reacţia de electrod (în cazul undelor polarografice) precum şi în scopuri analitice.

Domeniul de concentraţii în care se aplică este destul de larg, depinzînd de parametrii sistemului dat. Limita superioară este de circa 2 m val, iar cea inferioară, aproximativ de 10^{-6} m val.

La determinări pe scară micro este necesar să se facă corecţia pentru curentul rezidual.

S-au dozat ioni metalici prin reducerea la stare elementară, de preferinţă, pe catod de mercur. Astfel, s-au dozat: Bi^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} etc. De asemenea,s-au dozat ioni metalici prin reducere, de la o stare de valenţă la alta, de exemplu Fe^{3+}($\longrightarrow$ Fe^{2+}),UO_2^{2+}($\longrightarrow$ U^{4+}),$Fe(CN)_6^{3-}$($\longrightarrow$ $Fe(CN)_6^{4-}$) etc.,o serie de ioni s-au dozat prin oxidare anodică: Cr^{2+}($\longrightarrow$ Cr^{3+}), Fe^{2+}($\longrightarrow$ Fe^{3+}), Tl^{+}($\longrightarrow$ Tl^{3+}) etc. halogeni: Cl^-, Br^-, I^- (prin depunere pe un electrod de argint sub formă de halogenură

de argint).

Metoda culometrică la potențial constant este foarte selectivă. De exemplu, s-a dozat Cr (VI) în prezența a 19 metale.

Cu ajutorul acestei metode se pot doza succesiv mai mulți componenți din aceeași probă.

Amestecurile binare pot fi analizate și prin depunerea simultană a ambilor componenți pe electrod. In acest caz cantitatea fiecărui component se calculează din greutatea depozitului obținut și din numărul total de coulombi consumați. Metoda se numește culogravimetrie.

Fie M_1 și M_2 - greutățile moleculare ale componenților de dozat (1 și 2);

n_1 și n_2 - numărul de electrozi schimbați cu electrodul;

g_1 și g_2 - cantitățile depuse din fiecare component;

G - cantitatea depozitului obținut ($g_1 + g_2$);

Q_J - cantitatea totală de electricitate consumată;

q_1 și q_2 - cantitățile de electricitate consumate pentru fiecare component;

Vom avea:

$$g_1 = \frac{M_1\, q_1}{n_1 F}\ ;\ g_2 = \frac{M_2\, q_2}{n_2\, F}$$

$$q_1 = \frac{g_1 n_1 F}{M_1}\ ;\ q_2 = \frac{g_2 n_2 F}{M_2}$$

sau

$$\frac{q_1 + q_2}{F} = \frac{Q}{F} = \frac{g_1\, n_1}{M_1} + \frac{g_2 n_1}{M_2} \qquad (3.217)$$

sau

$$\frac{Q}{F} = \frac{g_1\, n_1}{M_1} + \frac{g_2\, n_2}{M_2} \qquad (3.218)$$

și

$$g_1 + g_2 = G.$$

Din ultimele două ecuații se calculează g_1 și g_2, dacă s-au

determinat G şi Q şi sînt cunoscute M_1, M_2, n_1 şi n_2, respectiv greutăţile echivalente ale componenţilor (M/n).

Astfel se poate doza amesteoul de clorură şi bromură, prin depozitare pe un anod de argint. In mod asemănător se pot doza doi ioni cu potenţiale de separare apropiate, determinînd concomitent înălţimea undei lor combinate şi numărul de coulombi transportaţi de curentul de difuziune, într-un interval de timp. Metoda se numeşte polarocoulometrie şi s-a aplicat la determinarea taliului şi plumbului împreună (Tl^+ şi Pb^{2+}).

Culometria la potenţial constant s-a aplicat şi la dozarea unor substanţe organice, care produc reacţii de electrod cu un randament de curent de 100%, de exemplu, la dozarea unor combinaţii halogen-organice, nitroderivaţilor ş.a.

Prin această metodă se poate determina numărul de electroni, n, al undelor polarografice. In acest scop se supune reducerii complete, în condiţiile analizei polarografice, la un potenţial constant, o cantitate cunoscută din substanţa studiată.

Cantitatea de electricitate consumată se determină cu ajutorul unui culometru, iar n, se calculează pe baza relaţiei (3.211). De obicei, ca electrod de lucru se foloseşte electrodul picător de mercur (microculometrie).

Culometria la potenţial constant se foloseşte şi în scopuri preparative, la prepararea unor săruri de mare puritate, la prepararea unor compuşi organici, prin reducerea selectivă a unor grupări funcţionale.

3.9.3. Culometria la curent constant

3.9.3.1. Generalităţi

In culometria la curent constant, deplasarea potenţialului electrodului de lucru în timpul electrolizei este limitată cu ajutorul intermediarului culometric. Astfel, la efectuarea elec-

trolizei cu un curent constant $i_{const.}$ (fig.3.203) în prezența intermediarului culometric, la început, potențialul electrodului va fi E_1 și substanța de dozat A se va reduce direct la electrod. Indată ce curentul ei limită va scădea sub $i_{const.}$, potențialul electrodului de lucru se va deplasa pînă la E_3. Intermediarul, fiind prezent în exces mare, curentul limită al acestuia nu va scădea sub valoarea curentului de electroliză și potențialul electrodului se va stabiliza la E_3. In lipsa intermediarului, potențialul electrodului s-ar deplasa pînă la E_4. Deci intermediarul culometric funcționează ca un tampon.

Intrucît din intermediarul culometric se generează, prin electroliză, un titrant al substanței de dozat, această variantă a culometriei se numește titrare culometrică. Sfîrșitul electrolizei, în această variantă se stabilește cu una din metodele volumetrice obișnuite, iar cantitatea de electricitate este egală cu i.t , deoarece curentul este constant.

In cazuri mai simple, rolul intermediarului culometric îl poate avea chiar solventul, respectiv materialul electrodului și deci nu este necesară introducerea unei substanțe străine în soluție.

Astfel, la titrarea culometrică a acizilor tari, la început, pe electrodul de platină se descarcă ionii de hidrogen(fig. 3.211), curba 1. In momentul cînd curentul limită al acestor ioni, scade sub valoarea curentului constant aplicat pe catodul generator, are loc, paralel, și reducerea apei:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$$

Ionii de hidroxil formați se combină cu ionii de H^+, încă neredusi, efectul global rămînînd același, neutralizarea acidului.

In cazul titrării culometrice a ionilor de Cl^- cu anod generator din argint, rolul intermediarului îl joacă materialul

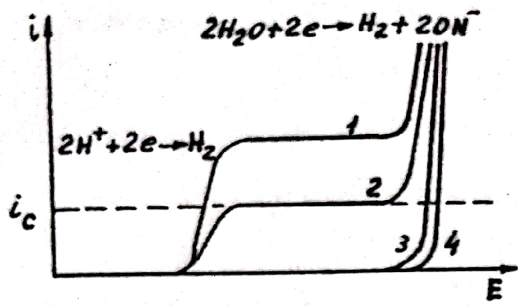


Fig.3.211. Curbele i-E ale titrării culometrice ale unui acid tare; catod generator - platină: 1-starea inițială; 2-starea limită, cînd randamentul de curent este încă 100%; 3-punctul de echivalență; 4-starea de după punctul de echivalență; i_c-curentul catodic constant aplicat.

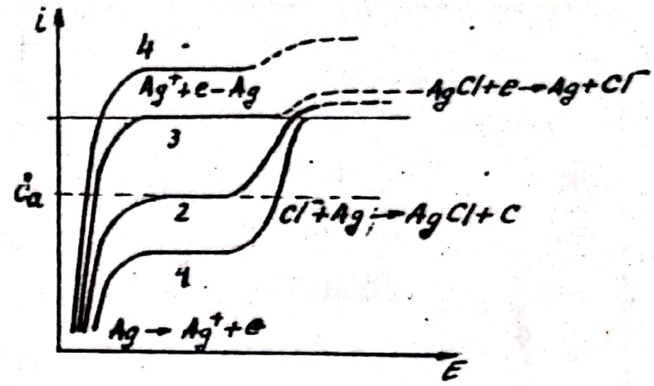


Fig.3.212. Curbele i-E ale titrării culometrice a ionilor Cl^-. Anod generator: argint; curbele 1,2,3,4 - ca și în fig. 3.211; i_a - curentul anodic constant aplicat.

electrodului . (fig.3.212) care participă la procesul electrochimic. La începutul dozării are loc reacția primară:

$$Cl^- + Ag - Ag\,Cl + e$$

După ce curentul limită al ionilor Cl^- scade sub i_a, se inițiază reacția secundară:

$$Ag = Ag^+ + e$$

Ionii de argint formați reacționează cu Cl^-, ca și în reacția primară. Asemenea dozări, în care randamentul procesului global de 100% nu necesită introducerea unui alt sistem redox în soluție, poartă numele de titrări culometrice primare.

In majoritatea cazurilor, însă, pentru ca randamentul procesului global să nu scadă sub 100%, este necesară introducerea unui sistem redox în soluția de analizat. De exemplu, la oxida-

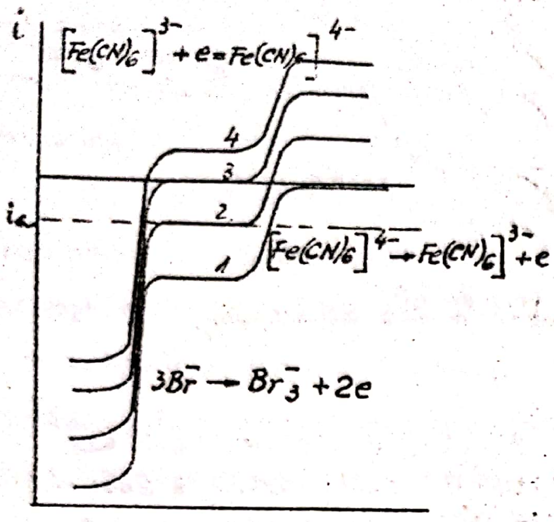


Fig.3.213. Curbele i-E ale oxidării amperostatice a ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ pe electrod de platină; 1-starea inițială; 2-limita randamentului de curent 100%; 3-randament de curent sub 100%; i_a-curentul anodic aplicat.

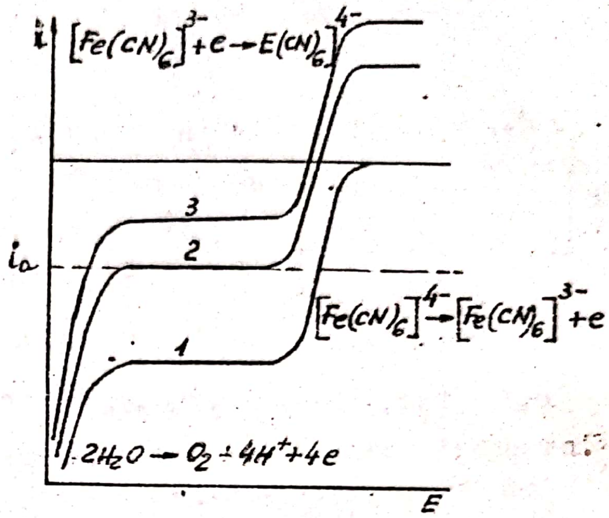


Fig.3.214. Curbele i-E ale oxidării amperostatice a ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ pe electrod de platină în prezența de KBr; curbele 1, 2, 3, 4 – ca în fig. 3.211.

rea anodică a ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ pe electrod de platină, în absența unui astfel de sistem redox, inițial, are loc reacția primară (curba 1, fig. 3.213).

$$[Fe(CN)_6]^{4-} = [Fe(CN)_6]^{3-} + e$$

In momentul cînd curentul limită al ionului ferocian scade sub valoarea curentului de electroliză (curba 3, fig. 3.213) are loc și oxidarea simultană a apei:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$$

iar oxigenul degajat oxidează ionul ferocian. Intrucît acest proces decurge lent, randamentul de curent al dozării scade sub 100%. Pentru a înlătura oxidarea apei este necesar să se introducă un

sistem redox, de exemplu, KBr (intermediar culometric)din care pe anod, se formează brom, care, la rîndul lui oxidează ionul ferocian (fig. 3.214).

Asemenea dozări, în care este necesară introducerea unui sistem redox auxiliar, pentru generarea reactivului ionului de dozat, poartă numele de titrări culometrice secundare. La astfel de dozări participă sistemul redox al sistemului de dozat şi al intermediarului. Alegerea intermediarului se face în aşa fel încît potenţialul lui redox să fie situat între potenţialul redox al sistemului de dozat (sistem redox reversibil) şi cel al descompunerii electrochimice a soluţiei de bază. Titrarea culometrică secundară se aplică în două variante - într-o variantă, reactivul este generat chiar în soluţia de analizat - numită generare internă, iar în altă variantă, reactivul se produce în exteriorul soluţiei de analizat, numită generare externă, care are avantajul că reacţiile nu pot interfera.

Titrările culometrice secundare sînt cele mai folosite în practica analitică.

3.9.3.2. Aparatura

Pentru efectuarea analizei culometrice la curent constant sînt necesare următoarele dispozitive: sursa de curent constant, instrument pentru măsurarea intensităţii curentului, dispozitiv pentru măsurarea cantităţii de electricitate (culometru sau ceas electric, electrozi generatori, electrozi auxiliari, celule de electroliză, dispozitiv pentru indicarea punctului final al dozării, iar pentru automatizare, un dispozitiv special, care să întrerupă curentul şi simultan să marcheze timpul de electroliză.

Schema de principiu al circuitului folosit în culometria la curent constant este redată în fig. 3.215.

Surse de curent constant. Cea mai simplă sursă de curent constant o constituie o baterie de şase acumulatori în serie cu o rezistenţă variabilă.

Pentru controlul automat al curentului se poate folosi un potenţiostat.

Măsurarea curentului. Pentru măsurarea curentului, de obicei, se foloseşte un miliampermetru. Determinarea intensităţii curentului cu o precizie mare se efectuează cu ajutorul unui potenţiometru, măsurînd căderea de potenţial iR pe o rezistenţă de precizie (R_2, fig.3.216).

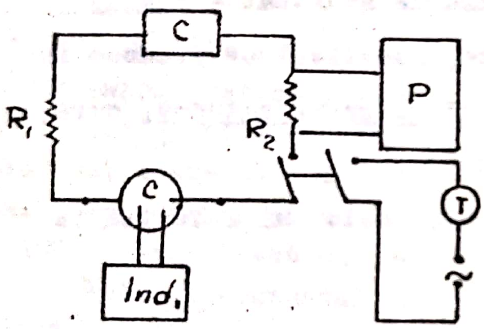


Fig.3.216. Schema circuitului pentru titrarea culometrică cu măsurarea intensităţii curentului cu ajutorul unui potenţiometru.

Electrozi generatori. Natura electrodului generator depinde de specificul titrării. De obicei, se folosesc electrozi din platină sau aur, sub formă de plăcuţă sau fir. Pentru generarea ionilor de argint se poate folosi un electrod de platină argintat, iar pentru generarea ionilor mercuroşi, un electrod de mercur, sau electrod de amalgam. Ca electrozi auxiliari se folosesc şi electrozi de specia II-a sau de platină.

Pentru a preîntîmpina interferenţa produşilor de electroliză formaţi la electrozi, în majoritatea cazurilor, este necesar ca spaţiile anodic şi catodic să fie separate. Separarea se realizează cu o diafragmă poroasă sau cu o frită de sticlă.

Celule de electroliză. Celulele de electroliză pentru culometria la curent constant sînt de două feluri: cu generare internă şi cu generare externă a reactivului de titrare.

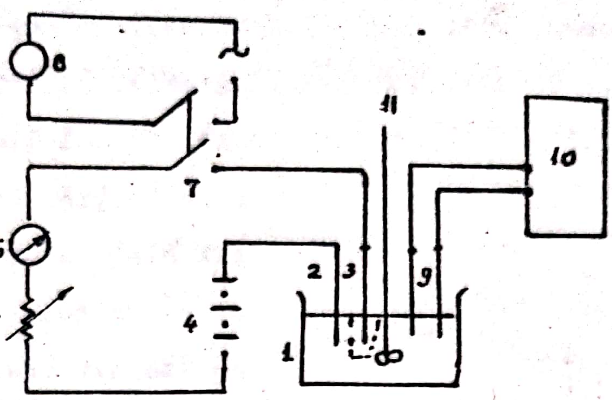


Fig.3.215. Schema instalaţiei pentru culometria la curent constant: 1 - celula de electroliză; 2 - electrod de lucru; 3 - electrod auxiliar; 4 - sursa de curent; 5 - rezistenţa variabilă; 6 - mA; 7 - comutator; 8 - ceas electric; 9 - electrozi indicatori; 10 - sistemul indicator; 11 - agitator.

In fig.3.217 sînt redate două tipuri de <u>celulă cu generare internă</u>.

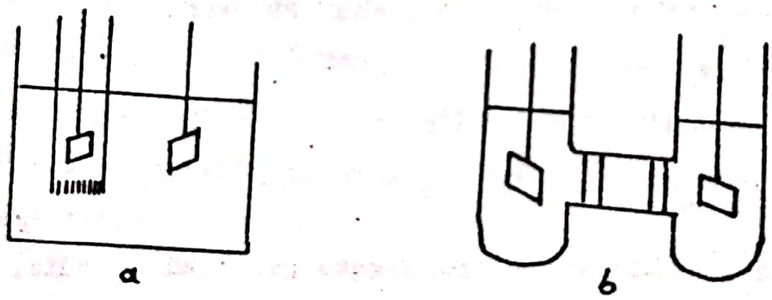


Fig.3.217. Celule cu generare internă:
a - separarea electrodului cu un tub de sticlă cu frită;
b - separarea compartimentelor catodic şi anodic cu o punte de sare.

<u>Celule cu generare externă</u>. Cînd sistemul de generare al reactantului (titrantului) este incompatibil cu substanţa de dozat, se recurge la generarea externă a acestuia. In acest caz electrolitul generator curge dintr-un rezervor cu o viteză constantă printr-o celulă de generare specială. Produşii părăsesc

celula de generare, prin două tuburi laterale separate, care sînt în legătură cu compartimentul catodic, respectiv, cu cel anodic al celulei (fig.3.218). Vasul cu soluţia de analizat, care conţine numai electrozii sistemului de indicare al sfîrşitului dozării, se aşează sub braţul anodic sau catodic, după nevoie.

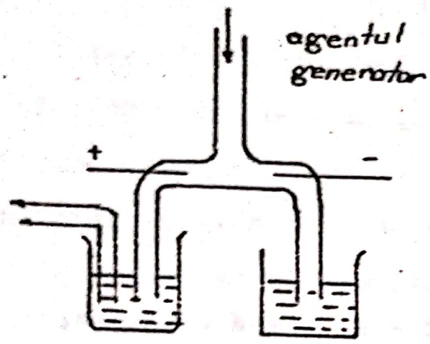


Fig.3.218. Celulă cu generare externă.

Acest procedeu este comod pentru generarea H^+ şi OH^-, la titrarea bazelor şi acizilor. În acest caz agentul generator este apa ce conţine un electrolit indiferent (exemplu sulfat de sodiu), pentru a-i micşora rezistenţa. La catod se produc ioni OH^-, conform reacţiei:

$$2\ H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

iar la anod, se produc ioni H^+:

$$H_2O \longrightarrow 1/2\ O_2 + 2H^+ + e$$

Deci, la titrarea unui acid se foloseşte produsul catodic, iar la titrarea unei baze se foloseşte produsul anodic.

Debitul soluţiei generatoare se reglează cu ajutorul unui ventil comandat electromagnetic (0,2-0,1 ml/sec. în fiecare braţ).

3.9.3.3. <u>Metode pentru indicarea punctului final al dozării</u>

Pentru indicarea sfîrşitului dozării în analiza culometrică la curent constant se folosesc metode optice şi metode electrochimice.

Metodele optice includ tehnici de determinare al punctului final al tritării, vizual şi fotometric (cu sau fără folosirea

unui indicator colorat).

In practică este preferată metoda spectrofotometrică,care permite determinarea unor cantităţi mici de substanţă (1 μg sau mai puţin, cu o precizie de $\pm$ 2% sau mai puţin).

Metoda vizuală se foloseşte, în special, la reacţiile de neutralizare sau la dozarea oxidimetrică a As^{3+} cu iod generat electrolitic.

In cazul metodei spectrofotometrice, celula de electroliză constituie însăşi cuva spectrofotometrică. Ca exemplu se poate da, titrarea As^{3+} cu Ce(IV), generat electrolitic. Titrarea se efectuează la lungimea de undă corespunzătoare Ce(IV).

Pentru punerea în evidenţă a punctului final al titrării, se urmăreşte absorbţia luminii în funcţie de timp. Acesta se localizează prin extrapolarea părţilor liniare ale curbei.

Dintre metodele electrochimice se folosesc: metoda potenţiometrică şi conductometrică. Si în acest caz măsurarea semnalului se face în funcţie de timp. Forma curbelor de titrare este identică cu cea obţinută în titrările normale.

In fig.3.219 este prezentată o celulă pentru titrarea culometrică cu stabilirea punctului final al titrării pe cale electrometrică.

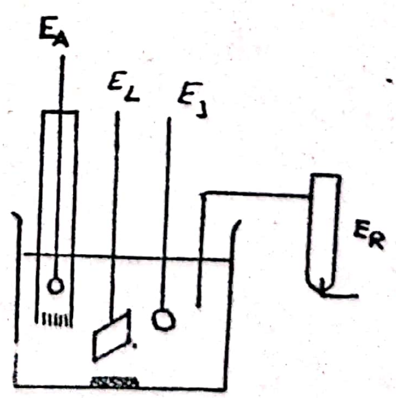
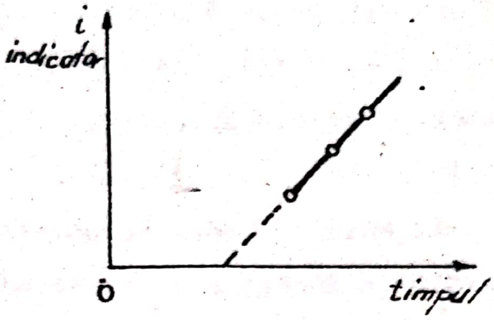


Fig.3.219.
Celulă pentru titrare culometrică cu determinarea punctului final al titrării pe cale electrometrică:
E_L - electrod de lucru;
E_A - electrod auxiliar;
E_I - electrod indicator;
E_R - electrod de referinţă.

Dar în fig.3.220 este redat graficul determinării punctului de echivalenţă cu ajutorul metodei amperometrice.

Fig.3.220.
Determinarea amperometrică a punctului final în titrarea culometrică.



Titrarea culometrică automată.

Automatizarea instalaţiei titrării culometrice se poate realiza uşor dacă sistemul de indicare a punctului final al titrării este prevăzut cu un releu care întrerupe automat circuitul curentului generator, în momentul în care semnalul măsurat (de exemplu pH-ul), corespunde punctului de echivalenţă.

In fig.3.221 este prezentat, schematic, un circuit pentru detectarea automată a punctului final al titrării cu ajutorul metodei potenţiometrice.

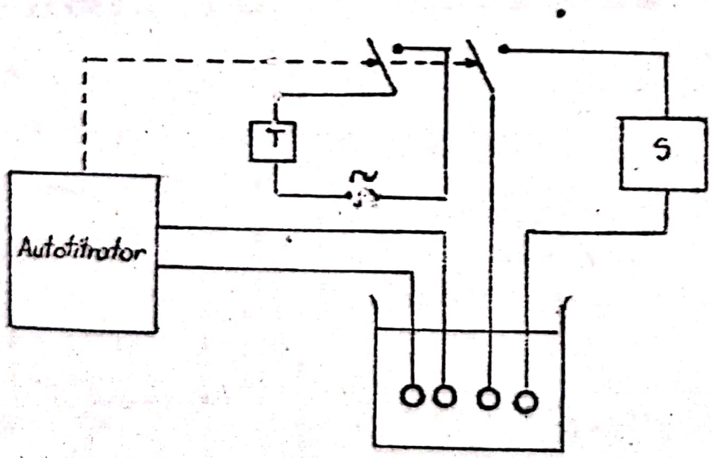


Fig.3.221. Circuit pentru titrarea culometrică automată: S - sursa de curent; T - ceas electric.

3.9.3.4. Aplicații

a. Titrarea culometrică poate fi aplicată la toate tipurile de reacții chimice - reacții acido-bazice, reacții de precipitare, de complexare și reacții redox. Ea este folosită, în special, în cazul cînd reactivii se prepară greu sau soluțiile lor sînt instabile.

Titrările acido-bazice se efectuează prin generare de H^+, respectiv de OH^-, în compartimente separate, prin electroliza unor soluții de săruri neutre (Na_2SO_4, $KClO_4$), cu electrozi de platină.

Titrările redox se efectuează prin generare de I_2(determinarea As^{3+}, Na_2SO_3, a sulfurilor etc.), de Br_2 (pentru determinarea As^{3+}, Sb^{3+}, I^-, Tl^+, U(IV), substanțe organice), de Ce(IV) (determinat Fe^{2+}, Ti^{3+}, U(IV) etc.

Titrările prin reacții de precipitare se efectuează în primul rînd cu ioni de Ag^+ și Hg_2^{-2}, generați electrochimic.

Titrările prin formare de complecși se efectuează, de ex., cu CN^- generați catodic din $Ag(CN)_2$ (pentru titrarea Ni^{2+}, Au^{3+}), cu H_2Y^{2-} generați din complexul de Hg(II) pe catod de mercur pe baza reacției:

$$HgY^{2-} + 2H^+ + 2e = Hg + H_2Hg^2$$

sau prin generare culometrică a altor complexanți organici, prin electroliza combinațiilor lor cu mercurul sau cu alte metale.

Prin procedeul invers, adică prin generare de ioni Hg^{2+} se pot determina o serie de combinații organice, care intră în reacție cu acești ioni, și în primul rînd, al excesului de EDTA, la titrări complexometrice indirecte.

b. Culometria la curent constant se aplică și la analiza urmelor. Acestea sînt depuse, prin electroliză pe catod, apoi sub acțiunea unui curent constant, de sens opus, sînt redizol-

vate (stripping analysis).

c. Pe acelaşi principiu, culometria amperostatică se foloseşte la determinarea grosimii filmelor de acoperire (oxizi) a unor suprafeţe metalice (în cazul coroziunii). Determinarea grosimii filmului de oxid pe un electrod de cupru, cu indicarea sfîrşitului dizolvării pe cale potenţiometrică, este redată în fig.3.222. În timpul solvirii electrochimice filmului potenţialul electrodului rămîne constant, iar în momentul terminării procesului de solvire, este declanşată o nouă reacţie, care provoacă variaţia potenţialului.

Pentru filme subţiri, grosimea filmului, d [Å] se calculează pe baza relaţiei (3.219):

$$d = \frac{10^5 . MQ}{nF\, S\, \rho} \qquad (3.219)$$

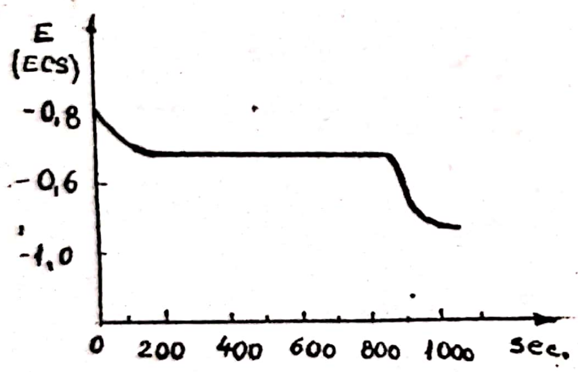


Fig.3.222. Reducerea catodică a filmului de oxid pe suprafaţa corpului.

unde S - suprafaţa electrodului; ρ - densitatea filmului; M - greutatea moleculară a depozitului care formează filmul; Q - cantitatea de electricitate consumată. Intensitatea curentului se exprimă în mA. Precizia metodei este de ~ 2% .

d. Colometria amperostatică se utilizează şi la determinarea parametrilor cinetici ai unor reacţii. De exemplu, dacă reacţia are loc cu consum de O_2 sau H_2, viteza ei se poate urmări suplimentînd gazele respective pe calea generării culometrice. Dacă electroliza se conduce astfel ca presiunea gazelor

în vasul de reacție să rămînă constantă, intensitatea curentului de electroliză este proporțională cu viteza reacției studiate. Astfel s-au studiat reacții de hidrogenerare a unor substanțe organice, cinetica absorbției oxigenului ș.a.

Prin generarea ionilor de hidroxil s-au studiat reacții de hidroliză.

e. O altă posibilitate, mai recentă, de utilizare a culometriei amperostatice, constă în generarea unor reactivi, utilizînd membrane schimbătoare de ioni selective (de permeabilitate selectivă). Soluția pe care dorim s-o titrăm este izolată de soluția unui reactiv adecvat printr-o membrană potrivită. Trecînd un curent constant prin celulă, acesta determină migrarea ionului titrant, prin membrană, în cantități cunoscute. Dacă membrana este perfect selectivă, trecerea unui echivalent din reactiv necesită exact un faraday.

f. Culometria amperostatică poate servi, de asemenea, la efectuarea analizelor de la distanță, metodică solicitată în chimia elementelor radioactive.

4. METODE TERMICE DE ANALIZA

Metodele termice de analiză se bazează pe urmărirea schimbărilor fizice şi chimice pe care le suferă o substanţă în funcţie de temperatura de încălzire sau de răcire.

Majoritatea acestor schimbări sînt însoţite de efecte termice. Efecte termice pot apărea şi în urma unor reacţii chimice. Urmărirea acestor efecte, de asemenea, stă la baza unor metode termice de analiză.

Deci parametrul caracteristic al metodelor termice de analiză îl constituie căldura, respectiv, temperatura, fie sub formă de semnal de intrare, fie de ieşire, fie sub ambele aspecte.

4.1. Analiza termică (termoanaliză).

Această denumire este atribuită procedeelor bazate pe studiul curbelor de răcire ale diferitelor sisteme, respectiv, a variaţiei punctului de topire, în funcţie de compoziţie, care dau informaţii despre starea fizică sau compoziţia chimică a sistemului respectiv.

Dacă topirea e formată dintr-o substanţă pură, temperatura de răcire prezintă o oprire la punctul de solidificare, rămînînd constantă pînă ce tot lichidul a cristalizat, ceea ce se traduce prin apariţia unui palier orizontal la curba de răcire (fig.4.1).

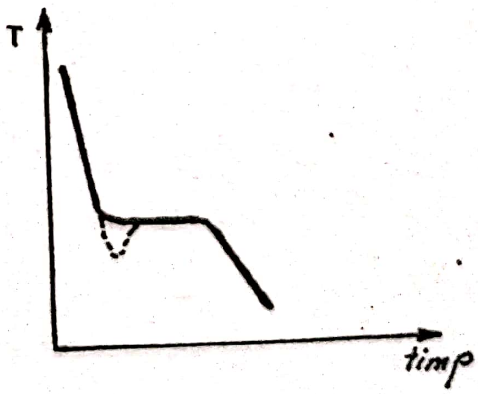


Fig.4.1. Curba de răcire a unei topituri formată dintr-o substanţă pură.

In cazul în care sistemul e format dintr-o substanţă impurificată (sistem binar), curba de răcire are forma redată în fig. 4.2.

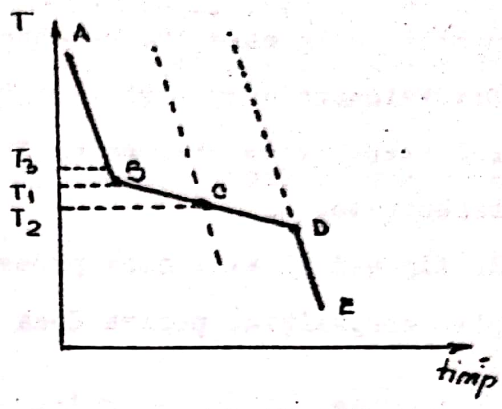


Fig.4.2. Curba de răcire a unei topituri formată dintr-o substanţă impurificată.

Ramura AB a curbei de răcire, reprezintă răcirea lichidului pur. In punctul B, la temperatura T_1, apare primul cristal (de solvent) şi deci concentraţia impurităţii creşte şi ca urmare punctul de solidificare va scădea pînă la punctul D, unde se solidifică întreaga masă de lichid.

Ramura DE a curbei de răcire, reprezintă răcirea normală a substanţei solide. Cele două ramuri, AB şi DE sînt paralele.

Pe baza acestui grafic se poate calcula concentraţia impurităţii. Astfel, dacă se trasează o a treia paralelă prin punctul C, care se află la jumătatea distanţei dintre B şi D, se obţine temperatura T_2, la care jumătate din cantitatea totală de solvent s-a solidificat, iar concentraţia impurităţii s-a dublat (T_2 este de două ori mai mică decît T_1).

Notînd cu T_3 temperatura reală de congelare a substanţei pure, se poate scrie:

$$T_3 - T_1 = T_1 - T_2$$

Cunoscînd constanta crioscopică (scăderea molară a punctului de congelare) a substanţei pure, se poate calcula concentraţia substanţei conţinute ca impuritate.

Metoda este strict valabilă numai pentru soluţii

cînd există o proporţionalitate între ΔT şi C, adică la concentraţii mici.

Acest procedeu are aplicaţie pentru determinarea impurităţilor în substanţe aproape pure. Asupra rezultatelor influenţează temperatura la care începe congelarea (T_1).

Determinarea compoziţiei sistemului se poate face şi cu ajutorul curbelor de etalonare, în special în cazul sistemelor mai concentrate.

In fig.4.3 şi 4.4. sînt prezentate diagramele-temperatură de topire-compoziţie, pentru două sisteme: AgCl + NaCl şi $HgBr_2$ + Hg I_2.

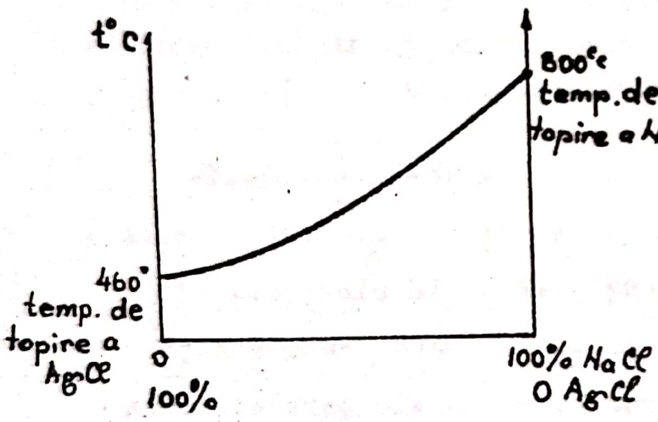


Fig.4.3. Diagrama temperatură de topire-compoziţia sistemului AgCl + NaCl.

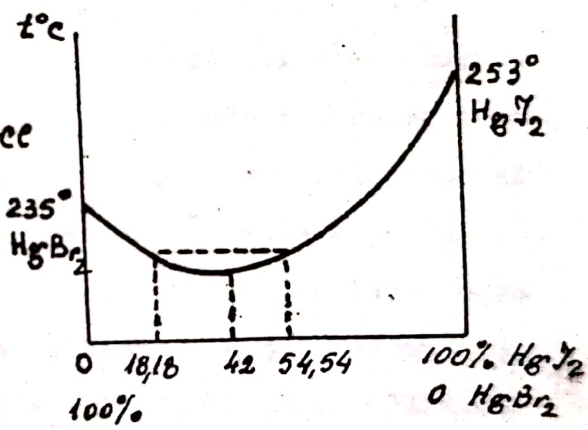


Fig.4.4. Diagrama temperatură de topire-compoziţia sistemului $HgBr_2$-Hg I_2.

Dacă diagrama sistemului are forma celei din fig.4.3, determinările de concentraţie (moli %) se pot face în orice domeniu al concentraţiei; dacă această diagramă prezintă un minim (fig.4.4), analiza este posibilă numai dacă se cunoaşte, cu aproximaţie, domeniul de concentraţie, adică dacă concentraţia căutată se află în stînga sau în dreapta minimului, deoarece, aşa cum se observă din figură, pentru aceeaşi temperatură aşa

corespund două concentrații diferite. Pentru identificarea domeniului de concentrație, se adaugă sistemului cîteva procente, de exemplu, din componentul (2), HgI_2, și se urmărește în ce sens se deplasează punctul de topire. Dacă scade, atunci concentrația se află în partea stîngă a minimului (18,18%), iar dacă crește, se află în partea dreaptă (54, 54%).

In cazul diagramelor mai complicate, metoda se limitează numai la anumite porțiuni ale diagramei.

4.2. Titrarea criscopică

Titrarea crioscopică se bazează pe variația punctului de congelare a unui amestec bifazic (solid-lichid) în echilibru, în funcție de volumul de titrant adăugat.

Metoda se poate aplica pentru determinarea punctului de echilibru, numai sistemelor în care numărul total de particule este diferit, înainte și după punctul de echivalență.

Practic se procedează în felul următor: se amestecă un volum de apă răcită la 4°C (25 ml) cu aproximativ aceeași cantitate de gheață (25 g) măcinată mărunt. Se adaugă soluția de titrat, se amestecă bine și se așteaptă pînă la stabilirea echilibrului termic. Se începe apoi titrarea. După adăugarea fiecărei porțiuni de titrant, se înregistrează temperatura de congelare, cu ajutorul unui termometru sensibil sau a unui termistor. Cu datele obținute se construiește curba titrării, T - V, ml, care, în cazul titrării $AgNO_3$ cu NaCl, are forma redată în fig.4.5.

La efectuarea titrării crioscopice este necesar ca amestecarea titrantului cu soluția de titrat să se facă cît mai repede, să se aștepte stabilirea echilibrului termic, între faza solidă și lichidă și schimbul de căldură cu mediul ambiant să fie cît mai mic. Precizia metodei este în jur de 1%.

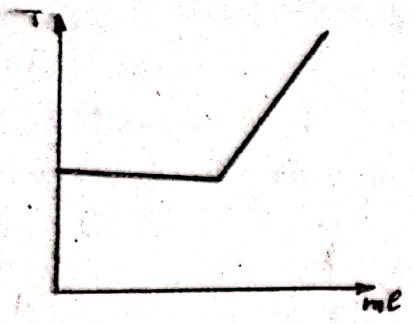


Fig.4.5.
Curba titrării crioscopice a $AgNO_3$ (2,50 mmoli) cu NaCl (5,00 M)

4.3. Titrarea termometrică

Titrarea termometrică se bazează pe efectul caloric al unei reacții chimice și constă în urmărirea temperaturii sistemului în funcție de volumul de reactiv adăugat.

Forma curbelor de titrare depinde de caracterul exoterm sau endoterm al reacției. In cazul unei reacții exotermice, temperatura sistemului crește pînă la punctul de echivalență, iar în cazul unei reacții endotermice, scade. După punctul de echivalență, în general, temperatura sistemului se stabilizează la o valoare constantă (fig.4.6).

Titrarea se efectuează într-un vas Dewar, iar temperatura sistemului se controlează cu un termometru de mare precizie sau cu un termistor.

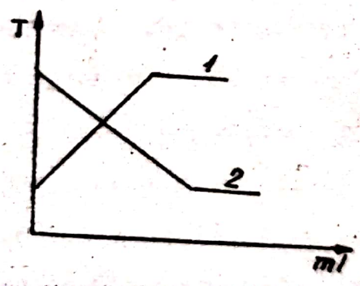


Fig.4.6. Forma curbelor de titrare termometrică:
1-reacție exotermică;
2-reacție endotermică.

Inainte de titrare, atît soluția de titrat, cît și titrantul se aduc la aceeași temperatură (temperatura camerei).

In cazul unor efecte calorice foarte mari, sau cînd se lucrează cu cantități mari de soluție, urmărirea temperaturii sistemului se face cu un termometru

obişnuit.

O altă variantă a titrării termometrice, constă în urmărirea diferenţei de temperatură dintre probă şi un etalon invariabil (apă cu gheaţă), cu ajutorul unui sistem de termocupluri legate în opoziţie. Curba de titrare are acelaşi aspect ca şi în prima variantă, pe ordonată, notîndu-se, însă, ΔT şi nu T. In fig.4.7 este reprezentat dispozitivul de titrare, iar în fig. 4.8 sînt date curbele titrării pentru sistemele: $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ cu $K_2Cr_2O_7$ şi HCl cu NaOH.

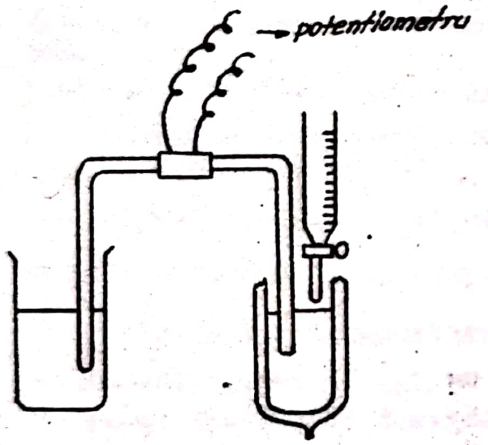


Fig.4.7. Dispozitivul de titrare termometrică cu termocuplu.

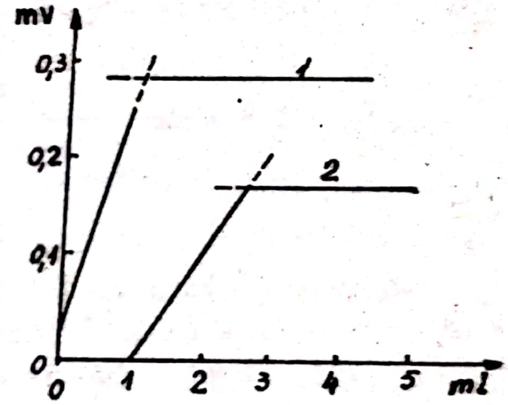


Fig.4.8. Curbe de titrare termometrică obtinute cu dispozitivul din fig.4.7:1-$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ cu $K_2Cr_2O_7$.

La efectuarea titrării $(NH_4)_2$ $Fe(SO_4)_2$ cu $K_2Cr_2O_7$ este necesar ca ambele soluţii să aibă aceeaşi cantitate de H_2SO_4, deoarece, în caz contrar, căldura care apare la diluarea H_2SO_4, poate masca, într-o oarecare măsură, sfîrşitul reacţiei.

Titrarea termometrică poate fi utilizată la studiul formării combinaţiilor coplexe, folosind ca agent de titrare complexantul respectiv, EDTA, ionul tatrat, citrat etc.

Astfel, în cazul titrării ionilor de Zn^{2+} cu tartrat de sodiu, Jordan şi Ben-Yair au obţinut o curbă de forma celei indicate în fig.4.9 (curba 1). Autorii au folosit pentru determinarea temperaturii un termometru Beckmann.

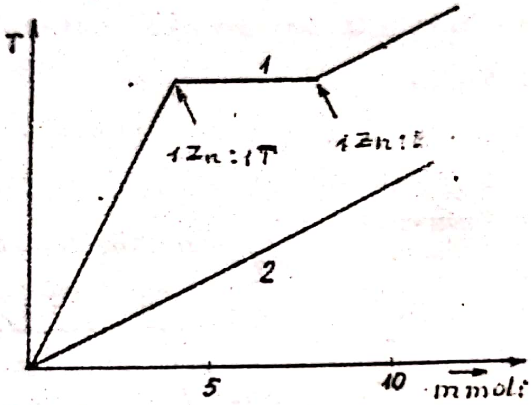


Fig.4.9. Titrarea termometrică a Zn^{2+} cu tartrat: 1-200 ml 0,02 M soluţie apoasă de Zn^{2+} titraţi cu soluţie de tartrat disodic 1M: 2-proba oarbă - 200 ml apă titraţi cu acelaşi agent de titrare.

Titrarea termometrică mai poate fi folosită la determinarea variaţiei entalpiei, pe baza relaţiei:

$$\Delta H = \frac{\Delta T \, Q}{N} \qquad (4.1)$$

unde ΔH - variaţia entalpiei, ΔT reprezintă variaţia de temperatură corespunzătoare formării a N moli de produs; Q - este o constantă entalpimetrică a celulei, exprimată în cal/°C, care se determină experimental, efectuînd o titrare pentru care ΔH este bine cunoscut, de exemplu, titrarea unui acid cu o bază (ΔH = 13,4 Kcal/mol); ΔT se determină grafic din curba de titrare (fig.4.10).

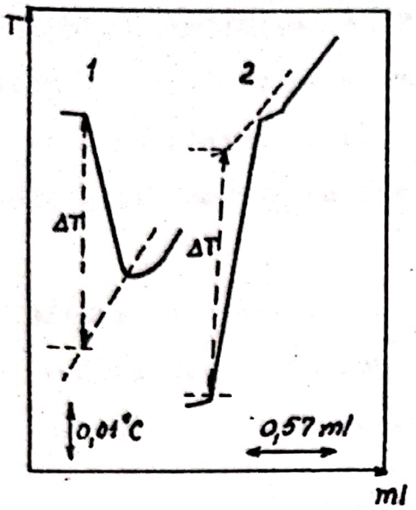


Fig.4.10. Determinarea lui ΔT din curba de titrare termometrică:
1-titrarea Mg^{2+} cu complexon III
2-titrarea Ca^{2+} cu complexon III.

Dacă se cunoaşte ΔH, se poate calcula direct concentraţia pe baza relaţiei (4.1), raportul Q $\Delta T / \Delta H$, fiind egal cu numărul de moli care a reacţionat.

Metoda se poate aplica şi la analiza unui amestec de doi componenţi, prin titrare cu acelaşi titrant, numai dacă căldurile de reacţie respective sînt de semn contrar.

Astfel, un amestec de Ca^{2+} şi Mg^{2+} poate fi titrat termometric cu complexon III, întrucît reacţia de complexare pentru calciu este exotermică, iar cea pentru magneziu endotermică. Curba titrării în acest caz este redată în fig.4.11.

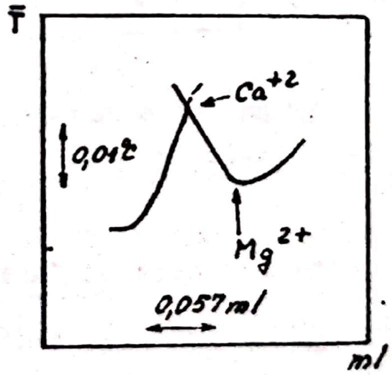


Fig.4.11

Curba titrării termometrice a unui amestec de Ca^{2+} + Mg^{2+} cu complexon III.

4.4. Analiza termodiferenţială

Analiza termodiferenţială constă în urmărirea variaţiei de temperatură ΔT, a probei de analizat, în raport cu o probă de referinţă, termic inactivă (de obicei Al_2O_3), în funcţie de temperatura cuptorului.

Principiul metodei îi aparține lui Le Chatelier, (1887), care a examinat, pentru prima dată, comportarea termică a argilelor, dar metoda, în forma sa actuală, a fost definitivată de către Roberts Austen (1899), care a introdus termocuplele diferențiale și proba inertă.

Instalația pentru efectuarea analizei termodiferențiale este reprezentată în fig.4.12 și se compune dintr-un cuptor electric în mijlocul căruia este așezat un bloc din material

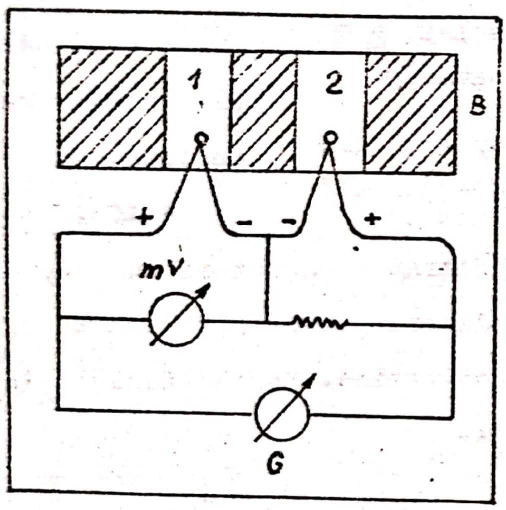


Fig.4.12. Schema de principiu a instalației pentru analiza termodiferențială: B – blocul cu proba inertă (1) și proba de analizat (2).

ceramic care are două orificii așezate simetric, unul pentru substanța de cercetat și altul pentru substanța de referință. In mijlocul fiecărui orificiu sînt așezate sudurile a cîte unui termoelement , pentru măsurarea temperaturii substanței inerte (temperatura de regim) și a diferenței de temperatură ΔT, între substanța inertă și cea a substanței de cercetat.

In cazul fig.4.12, milivoltmetrul, mV, indică temperatura probei inerte, iar galvanometrul 6, indică diferența de tempera-

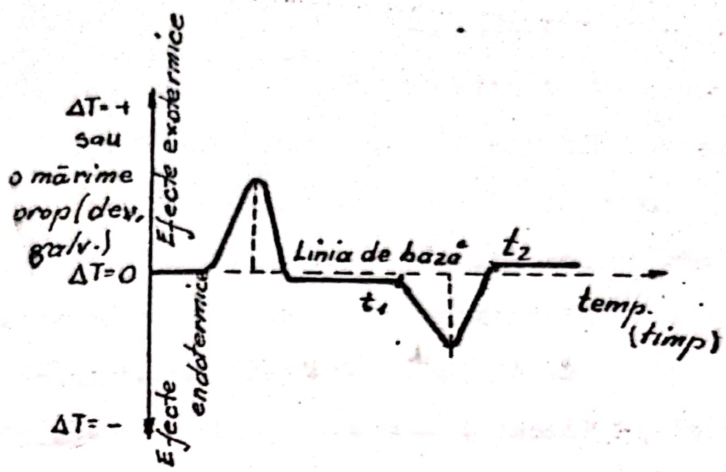


Fig.4.13. Forma idealizată a curbei ATD: t_1 - t_2 - intervalul de timp cît durează transformarea.

tură Δ T, între substanța inertă și substanța de analizat.

Blocul cu cele două substanțe se încălzește uniform și se înregistrează Δ T în funcție de temperatura T a substanței inerte.

Curba obținută se numește curbă termodiferențială (curba ATD), fig.4.13.

Pe curba termodiferențială apar devieri de la orizontală, sub forma unor vîrfuri, ori de cîte ori în probă au loc schimbări legate de degajare sau absorbție de căldură. Vîrfurile îndreptate în sus, caracterizează procesele exoterme, iar cele îndreptate în jos, caracterizează procesele endoterme.

In practică, atît curba ATD, cît și mersul temperaturii probei inerte, se înregistrează automat, pe o hîrtie fotosensibilă, înfășurată pe un tambur care se rotește uniform.

Analiza termodiferențială furnizează informații deosebit de utile asupra tuturor schimbărilor ce au loc în proba de studiat, care sînt însoțite de variații de entalpie, de exemplu, descom-

puneri, reacţii chimice, eliminarea apei, schimbări structurale, transformări alotropice etc.

Cu ajutorul acestei metode se poate face caracterizarea şi identificarea diferitelor substanţe şi cu o oarecare aproximaţie se pot face şi determinări cantitative.

Interpretarea calitativă a curbelor ATD se face, în primul rînd, prin stabilirea semnului efectului termic (endo sau exoterm) şi în al doilea rînd, prin determinarea temperaturilor caracteristice fiecărui efect în parte. La stabilirea temperaturilor unui astfel de efect, se iau în consideraţie, de obicei, cele trei temperaturi: temperatura caracteristică de vîrf a efectului termic şi temperaturile celor două baze. Aceste valori se compară cu datele obţinute cu probe etalon sau, în lipsa acestora, cu datele din literatură. In fig.4.14 sînt prezentate curbele ATD ale unor hidraţi de aluminiu de structură morfologică diferită. Se observă că fiecare are o curbă ATD caracteristică.

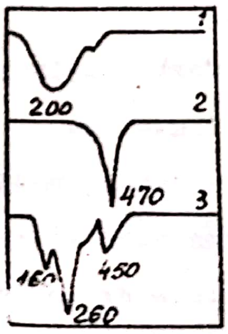


Fig.4.14. Curbele ATD a unor hidraţi de aluminiu de structură morfologică diferită:
1-hidroxid amorf;
2-böhmită; 3- hidrargilită.

Metoda a fost utilizată la caracterizarea mineralelor în special, a mineralelor argiloase, a cărbunilor, a precipitatelor, a materialelor ceramice etc.

In vederea determinărilor cantitative s-a urmărit găsirea unor relaţii cantitative între diferenţa de temperatură ΔT, dintre probă şi materialul inert şi cantitatea de component care produce efectul termic. Iniţial s-a luat în consideraţie legătura dintre înălţimea de vîrf a efectului termic şi cantitatea de substanţă termic activă. In prezent se ia de obicei, în conside-

rație suprafața efectului termic între timpii t_1 și t_2, respectiv temperaturile T_1 și T_2 (temperatura fiind uniform crescîndă, axa de temperaturi coincide cu axa de timp), care teoretic este dată de relația,

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \ dt \text{ în } ^{\circ}C \cdot sec. \tag{4.2}$$

Considerîndu-se că conductibilitatea termică a probei k, are aceeași valoare ca și a substanței termic inative, s-a stabilit că între ΔT și cantitatea G de substanță activă din probă există relația:

$$\Delta T = \frac{G \ dH}{K \ dT} \tag{4.3}$$

în care $\frac{dH}{dt}$ reprezintă cantitatea de căldură degajată, respectiv, absorbită, în unitatea de timp, prin transformarea termică a unui gram de substanță activă.

Se observă că ΔT este cu atît mai mare cu cît este mai mare cantitatea de substanță activă, cu cît este mai mică conductibilitatea termică a ei, și cu cît este mai mare cantitatea de căldură $\frac{dH}{dt}$ devenită liberă sau absorbită în unitatea de timp.

Cantitatea de căldură degajată sau consumată în intervalul de timp t_2-t_1, cît durează transformarea, se poate evalua cu ajutorul relației :

$$G\int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} \ dt = k \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \ dt \tag{4.4}$$

de unde $G \ \Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \ dt$ (4.5)

Pentru o transformare dată, ΔH, fiind constant, relația (4.5) devine:

$$G = \frac{k}{\Delta H} \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \ dt \tag{4.6}$$

Din relaţia (4.6) reiese că cantitatea de substanţă transformată, respectiv, cantitatea de căldură degajată (absorbită), este proporţională cu suprafaţa efectului termic, şi deci există posibilitatea efectuării determinărilor cantitative prin măsurarea acestei suprafeţe.

Determinarea suprafeţei efectului termic se poate face, în general, prin mai multe metode:

1.- planimetrarea foarte exactă a suprafeţei efectului termic;

2.- prin folosirea unor diagrame speciale, care se aplică peste efectul termic şi prin însumarea lungimii segmenţilor cuprinşi în aria efectului termic. se determină direct concentraţia.

3.- se copiază pe o hîrtie milimetrică sau pe calc efectul termic şi se decupează porţiunea respectivă şi se cîntăreşte la o balanţă analitică fiecare bucăţică decupată.

Pentru determinarea compoziţiei probei studiate, de obicei, se foloseşte metoda curbei de etalonare, care constă în reprezentare grafică a dependenţei suprafeţei efectului termic de masa componentului activ din probă.

In scopul construirii curbei de etalonare, se prepară o serie de amestecuri sintetice, analoage probei cercetate, la care componentul de determinat se adaugă în diverse porporţii. Pentru analiză se ia aceeaşi cantitate din fiecare probă. Pe fiecare curbă ATD se măsoară apoi suprafaţa efectului termic corespunzător componentului de determinat. Cu valorile obţinute se construieşte curba de etalonare.

In aceleaşi condiţii se obţine curba ATD a probei de analizat. Se măsoară apoi, în acelaşi mod ca şi la etalonare, suprafaţa efectului termic şi cu ajutorul graficului de etalonare se determină cantitatea componentului căutat.

In ceea ce privește exactitatea determinărilor cantitative, diferiți cercetători au păreri diferite, deoarece precizia și exactitatea acestei metode depinde de foarte mulți factori, printre care o mare importanță o prezintă natura substanței cercetate, exactitatea aparatului, influența altor substanțe prezente ș.a.

In cazurile cele mai bune eroarea nu depășește 5%, însă în majoritatea cazurilor, ea se ridică la aproximativ 10%.

Pentru interpretări cantitative se pretează foarte bine efectele termice ce provin din modificări fizice ale substanței cercetate.

4.5. Analiza termogravimetrică

Analiza termogravimetrică se bazează pe urmărirea variației masei probei de analizat în funcție de temperatura de încălzire a probei.

Inregistrînd grafic valorile obținute, în coordonate,masa - temperatură (m = f(T), se obține curba termogravimetrică(TG) sau termograma, pe baza căreia se pot trage concluzii importante asupra transformărilor survenite în substanța cercetată.

Pentru obținerea termogramelor se folosesc termobalanțe sau balanțe termogravimetrice, capabile să sesizeze, în mod continuu, variațiile de masă ale probei de substanță, în funcție de temperatură.

Literatura de specialitate, cuprinde diferite modele de termobalanțe, cu diferite caracteristici,cărora, cu timpul, li s-au adus multe perfecționări.

Modificările aduse acestor balanțe au culminat cu construirea unor termobalanțe cu înregistrare automată (prin fotografiere sau cu penița) de către P.Chevenard. In fig.4.15 este prezentată schema de principiu a unei termobalanța, iar în fig.

In ceea ce privește exactitatea determinărilor cantitative, diferiți cercetători au păreri diferite, deoarece precizia și exactitatea acestei metode depinde de foarte mulți factori, printre care o mare importanță o prezintă natura substanței cercetate, exactitatea aparatului, influența altor substanțe prezente ș.a.

In cazurile cele mai bune eroarea nu depășește 5%, însă în majoritatea cazurilor, ea se ridică la aproximativ 10%.

Pentru interpretări cantitative se pretează foarte bine efectele termice ce provin din modificări fizice ale substanței cercetate.

4.5. Analiza termogravimetrică

Analiza termogravimetrică se bazează pe urmărirea variației masei probei de analizat în funcție de temperatura de încălzire a probei.

Inregistrînd grafic valorile obținute, în coordonate,masa - temperatură (m = f(T), se obține curba termogravimetrică(TG) sau termograma, pe baza căreia se pot trage concluzii importante asupra transformărilor survenite în substanța cercetată.

Pentru obținerea termogramelor se folosesc termobalanțe sau balanțe termogravimetrice, capabile să sesizeze, în mod continuu, variațiile de masă ale probei de substanță, în funcție de temperatură.

Literatura de specialitate, cuprinde diferite modele de termobalanțe, cu diferite caracteristici, cărora, cu timpul, li s-au adus multe perfecționări.

Modificările aduse acestor balanțe au culminat cu construirea unor termobalanțe cu înregistrare automată (prin fotografiere sau cu penița) de către P.Chevenard. In fig.4.15 este prezentată schema de principiu a unei termobalanța, iar în fig.

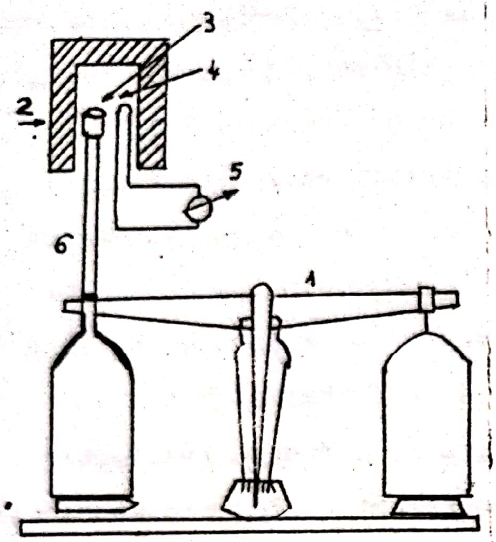


Fig.4.15. Schema de principiu a unei balanţe termice: 1-balanţa; 2-cuptorul; 3-creuzetul pentru probe; 4-termocuplu pentru măsurarea temperaturii; 5-milivoltmetru; 6-tija de cuarţ.

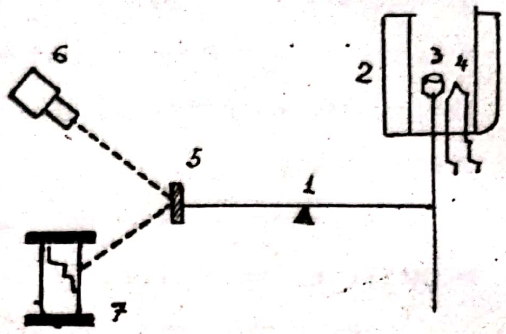


Fig.4.16. Schema termobalanţei Chevenard cu înregistrare fotografică: 1-balanţă; 2-cuptorul; 3- creuzetul; 4-termocuplu; 5-oglinda fixată pe braţul balanţei; 6-lampă de iluminare; 7-tamburul cu hîrtia fotografică.

4.16 schema de principiu a unei termobalanţe cu înregistrare fotografică.

În prezent, pentru înregistrarea curbei TG se folosesc diferite sisteme electronice cu potenţiometru înregistrator.

La înregistrarea automată a variaţiilor de greutate se obţin curbe TG, nu ca funcţie de temperatură, ci ca funcţie de timp (m = f(timp).

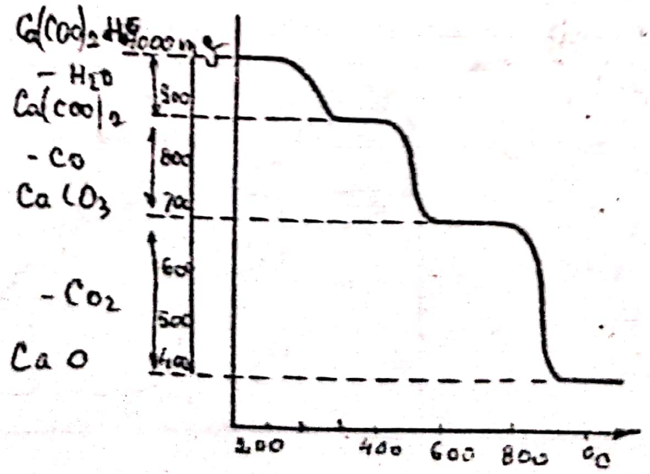
Forma curbei TG pentru una şi aceeaşi substanţă este determinată de o serie de factori: atmosfera din cuptor, viteza de încălzire, în parte cantitatea de substanţă încălzită, dimensiunea particulelor, forma creuzetului, aparatul folosit ş.a. La studii comparative, toţi aceşti factori trebuie luaţi în considerare.

In general, pe o termogramă pot fi distinse porțiuni în care există o descreștere a greutății probei, porțiuni în care greutatea rămîne constantă și mai rar, porțiuni care indică o creștere a greutății, de cele mai multe ori, datorită proceselor de oxidare.

Aceste procese pot fi înlăturate, dacă analiza se efectuează în atsmoferă inertă (în cuptor se introduce un gaz inert)

Porțiunile orizontale ale termogramei corespund compușilor chimici stabili în intervalul de temperatură corespunzător palierului. Aceste porțiuni dau toate indicațiile necesare unui tratament termic. Temperatura optimă a tratamentului termic este temperatura care corespunde mijlocului intervalului părții orizontale a curbei GT, cu condiția ca acestei părți orizontale să-i corespundă o compoziție bine definită a probei cercetate (Dacă curba TG n-are o parte orizontală ea nu poate fi folosită în analiza cantitativă).

In fig.4.17 este reprezentată curba TG a oxalatului de calciu monohidratat, pe care se observă patru domenii bine distincte de modificare a greutății, datorită următoarelor procese:



…g.4.17. Termograma oxalatului de calciu monohidratat.

$$Ca(COO)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{-H_2O} Ca(COO)_2 \xrightarrow{-CO} CaCO_3 \xrightarrow{-CO_2} CaO$$

Ca urmare, cele patru porțiuni orizontale ale termogramei corespund, pe rînd, combinațiilor: $Ca(COO)_2 \cdot H_2O$; $Ca(COO)_2$; $CaCO_3$ şi CaO. Oxalatul de calciu are deci patru forme de cîntărire posibile la temperaturile indicate pe termogramă.

Astfel, cu ajutorul curbelor TG, se poate stabili domeniul de temperatură în care pot fi uscate sau calcinate precipitatele analitice, fără pericolul descompunerii.

In acest sens subliniem studiile întreprinse de Duval şi colaboratori, pe un număr foarte mare de precipitate analitice (peste 1000) cărora le-a stabilit intervalul de temperatură optim. Tot în acest domeniu subliniem şi lucrările lui Wendland.

In afară de studiul stabilității termice a precipitatelor, analiza termografimetrică oferă posibilitatea automatizării determinărilor gravimetrice, precum şi posibilitatea dozării simultane a mai multor componenți dintr-un amestec. Astfel se poate analiza, destul de repede, un amestec de ioni de calciu şi magneziu, precipitați sub formă de oxalați, întrucît oxalatul de magneziu, la descompunere termică, trece direct în MgO, fără să se formeze carbonat, ca în cazul descompunerii oxalatului de calciu (fig.4.18).

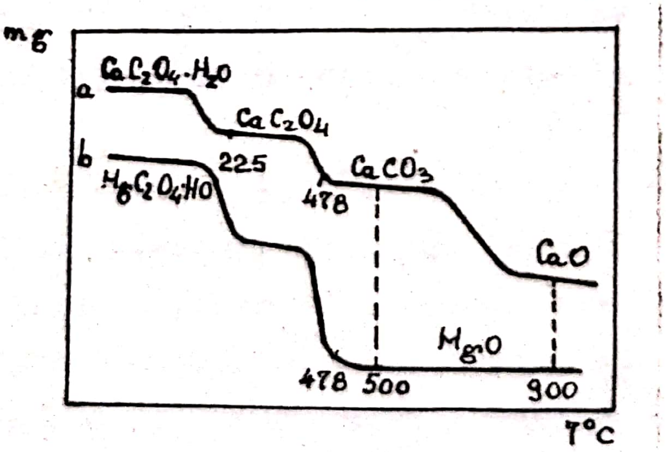


Fig.4.18. Termogramele oxalatului de calciu (a) şi a oxalatului de magneziu (b).

Produsul de piroliză al celor doi oxalați la 500°C este $CaCO_3$ + MgO, iar la 900°C, CaO + MgO. Din greutățile reziduri-lor la temperaturile respective se poate calcula cantitatea de calciu și de magneziu din proba inițială.

Tot în scopuri analitice, această metodă mai poate fi aplicată la verificarea purității și stabilității în atmosferă a reactivilor chimici, la alegerea agenților convenabili pentru precipitare, la descoperirea de noi compuși etc.

Pe lîngă scopurile analitice propriu-zise, analiza termogravimetrică se mai utilizează la studiul fenomenelor de adsorbție, la studiul cinetic al reacțiilor chimice în stare solidă, la rezolvarea diferitelor probleme de structură, etc.

4.6. Analiza termogravimetrică derivată

Interpretarea curbei TG devine grecaie și inexactă, în special, cînd în timpul încălzirii probei se succed sau chiar se suprapun, două reacții însoțite de o variație mai mare sau mai mică a greutății.

Pentru înlăturarea unor asemenea dificultăți, o serie de cercetători au căutat o prelucrare experimentală a curbei TG. Inițial s-a încercat derivarea grafică a acestei curbe, dar s-a ajuns la concluzia că astfel de derivări sînt foarte incomode și inexacte. De aceea s-a trecut la o derivare experimentală, construindu-se balanțe, care pe lîngă curba termogravimetrică obișnuită, prezentată prin funcția

$$m = f(T) \qquad (4.7)$$

trasează și curba derivată:

$$m' = \frac{dm}{dt} = f(T) \qquad (4.8)$$

Prin obținerea curbei termogravimetrice derivate, sensibilitatea metodei se mărește, permițînd, astfel, să se sesizeze

variaţii foarte mici de greutate, care nu pot fi sesizate pe curba TG. In plus, cu ajutorul curbei DTG, pot fi studiate şi reacţiile care se succed foarte strîns, şi care, de asemenea, nu pot fi delimitate pe curba TG.

Pentru ilustrarea acestor avantaje ale metodei, în fig.4.19 sînt prezentaţe pentru comparaţie termograma obişnuită şi cea derivată a $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$.

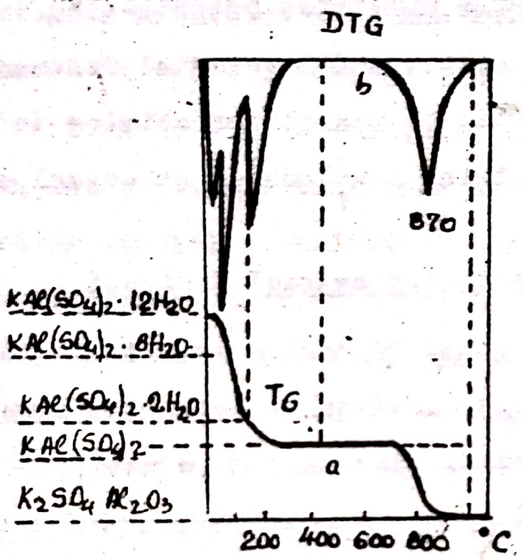


Fig.4.19. Termogramele K $Al(SO_4)_2 \cdot 12H_4$:
a - TG; b - DTG.

Pentru măsurători se utilizează o termobalanţă (fig.4.20), care diferă faţă de termobalanţa obişnuită prin aceea că în locul platanului drept se atîrnă un magnet permanent M, ce are în interior o bobină S. Capetele bobinei sînt legate, prin intermediul unei cleme, de un galvanometru de mare sensibilitate G. Datorită încălzirii probei intervin pierderi de masă, care fac să devieze pîrghia balanţei şi o dată cu ea, magnetul bobinei, cu o viteză proporţională cu descompunerea substanţei.

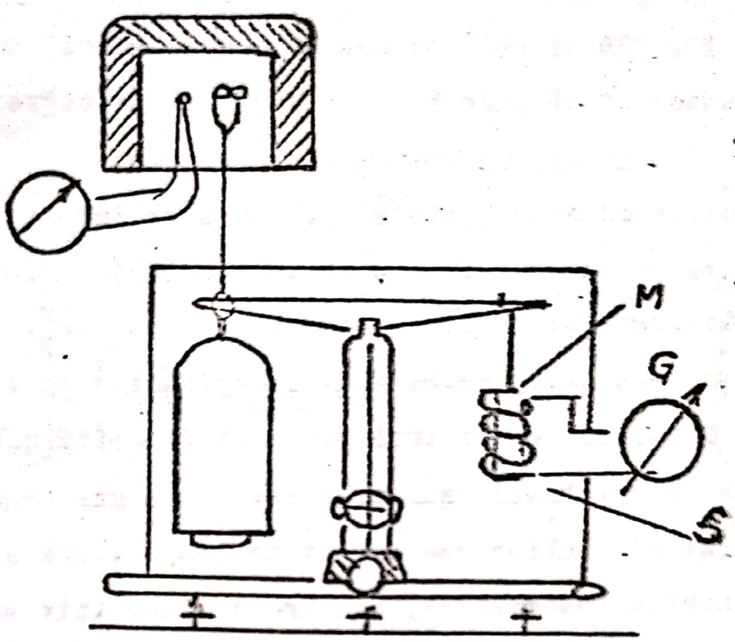


Fig.4.20. Schema termobalanţei pentru analiza termogravimetrică derivată.

Ca urmare a mişcării magnetului, în bobină ia naştere un curent de inducţie, indicat de galvanometrul G. Cu această termobalanţă se înregistrează ambele curbe (TG şi TGD).

Cu ajutorul curbei TGD se poate stabili modul cum se desfăşoară procesele termice, indicînd mult mai exact temperaturile la care ele au loc, spre deosebire de curba TG, unde aceste procese se pot caracteriza cel mult prin intervale de temperatură.

4.7. Derivatografia termică (metode termice combinate) de analiză

Derivatografia termică constă în înregistrarea simultană a curbelor TG, TGD și ATD, cu ajutorul unui aparat special, denumit derivatograf și care a fost construit de către F.Paulik J.Paulik și L.Erdej, în Ungaria.

Simultan cu cele trei curbe, aparatul înregistrează și temperatura probei în funcție de temperatură.

Derivatograful lucrează complet automatizat.

Toate cele patru curbe sînt înregistrate pe o hîrtie fotografică. Curba de temperatură poate fi folosită numai dacă hîrtia de înregistrare este prevăzută cu o gradație calibrată de temperatură. Calibrarea scalei de temperatură se face direct pe hîrtia fotografică, printr-un dispozitiv special, înainte sau după înregistrarea curbelor TG, TGD și ATD. Schema de principiu a derivatografului este redată în fig.4.21.

Proba de cercetat se introduce în creuzetul 3, iar proba inertă în creuzetul 2, care sînt încălzite de cuptorul 1, cu o temperatură ce crește uniform.

Pe fundul fiecărui creuzet se află o adîncitură în care se introduce cîte un termocuplu. Prin conectarea corespunzătoare a polilor acestor două termocuple, conform fig.4.21, la galvanometrele cu semnal luminos, 10 și 11, se obțin, pe hîrtia fotografică de pe tamburul 3, curbele T și ATD.

Pe acul indicator al balanței se află un semnal luminos 7, care prin intermediul unei lentile este transmis pe hîrtia fotografică, înregistrînd curba TG.

Curba TGD este înregistrată de galvanometrul 9, conectat la bobina de pe brațul drept al balanței.

In prezent există și alte instalații pentru efectuarea

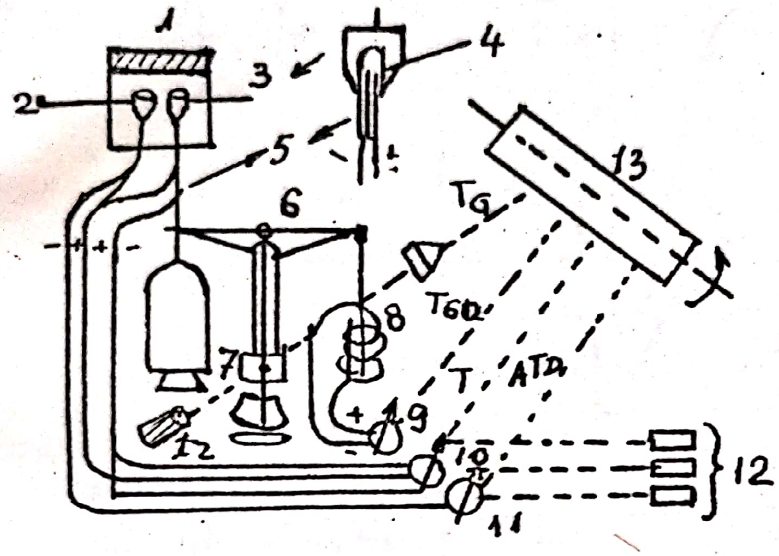


Fig.4.21. Schema derivatografului:

1 - cuptorul; 2 - creuzetul pentru proba inertă; 3 - creuzetul pentru proba de analizat; 4 - termocuplu; 5 - tijă de porțelan; 6 - balanța; 7- orificiu optic legat de brațul balanței pentru înregistrarea curbei TG; 8 - bobina; 9 - galvanometru pentru TGD; 10 - galvanometru pentru T; 11 - galvanometru pentru ATD; 12 - lămpi de proiecție; 13 - tamburul cu hîrtia fotografică.

analizelor termice combinate, construite de diferite firme, după principiile de funcționare ale derivatografului, dar avînd o serie de perfecționări (conducerea analizei la diferite presiuni mai mici decît cea atmosferică, în diferite atmosfere, cu posibilitați de conectare la o instalație de cromatografie de gaze).

In fig.4.22 este prezentată derivatograma termică a unei probe de $FeCO_3$ (siderit).

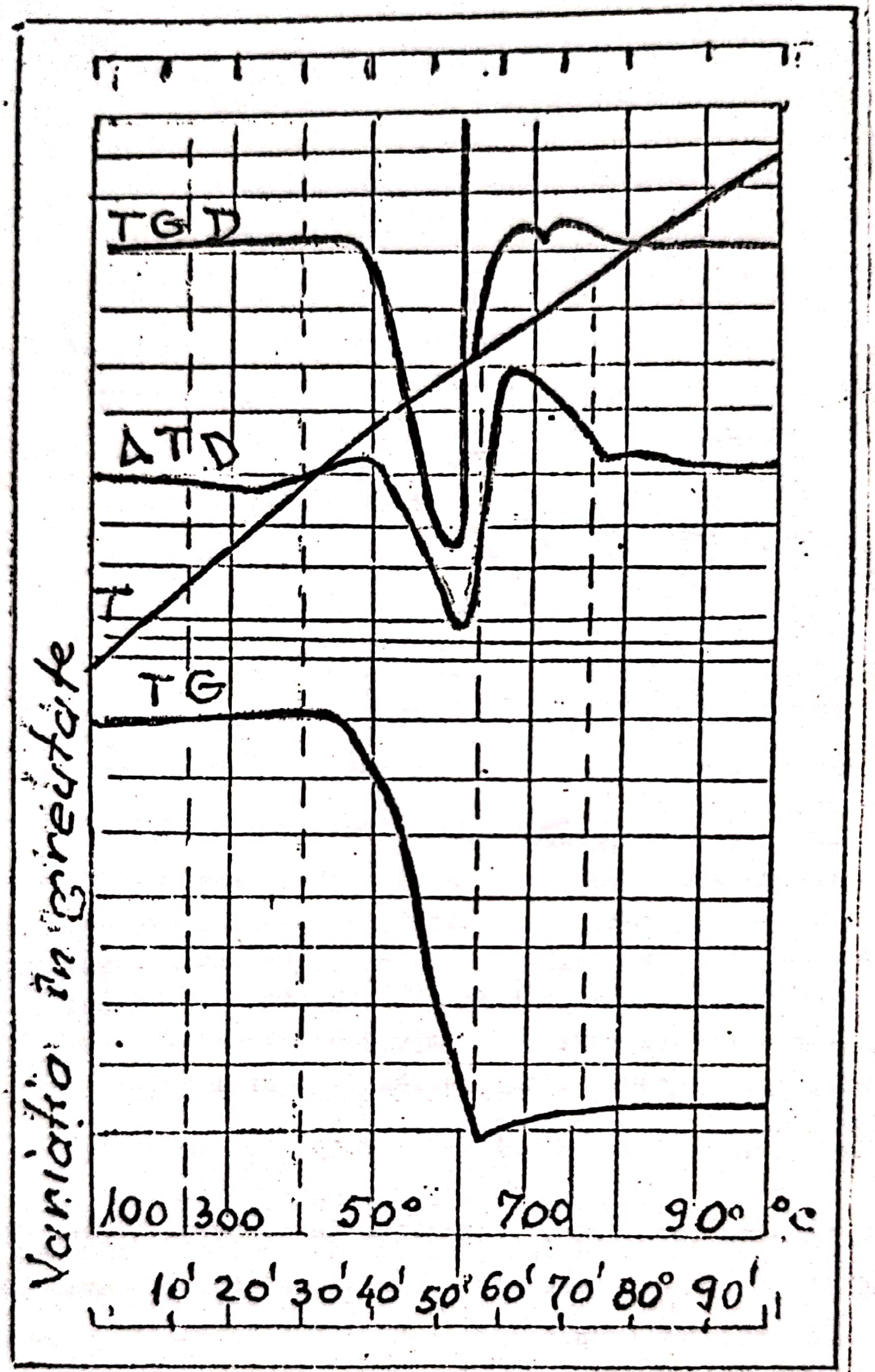


Fig.4.22. Derivatograma termică a unei probe de $FeCO_3$/Siderit/.

Interpretarea în comun a curbelor ATD, TG şi TGD, permite cercetarea mai profundă a proceselor ce au loc în substanţe, în cursul încălzirii.

Această interpretare presupune luarea în considerare a modificării masei şi modificării conţinutului de căldură.

Există următoarele posibilităţi de interpretare în comun a acestor curbe.

a) Dacă la înregistrarea celor trei curbe, se constată că numai curba ATD indică o modificare, iar celelalte nu, se trage concluzia că, proba a suferit o transformare de natură fizică sau a avut loc un proces chimic fără modificare de masă.

b) Cînd toate cele trei curbe arată o modificare la o temperatură bine definită, iar după această modificare, aliura curbelor se păstrează constantă, aceasta înseamnă că produsul nou format, în urma reacţiei cauzate prin încălzire, este stabil.

c) In cazul în care ambele serii de curbe TG şi TGD, pe de o parte şi ATD, pe de altă parte, indică modificări care sînt, totuşi, diferite ca formă şi desfăşurare, rezultă că acestea au luat naştere în urma unor efecte termice a două sau a mai multor reacţii chimice sau a unor reacţii chimice cuplate cu modificări fizice. In acest caz, curbele TG şi TGD înregistrează numai reacţiile însoţite de modificarea greutăţii, în timp ce curba ATD înregistrează suma totală a reacţiilor chimice şi a transformărilor fizice.

In vederea obţinerii unor rezultate cît mai complete, privind comportarea şi proprietăţile substanţelor, metodele termice se combină cu alte metode, ca de exemplu - cu metoda termomagnetică, în care se urmăreşte susceptibilitatea magnetică în funcţie de temperatură, cu metoda termogazvolumetrică, în care

se măsoară volumul de gaz dezvoltat în funcţie de temperatură etc.

De asemenea, în acelaşi scop, rezultatele acestor metode se compară sau se completează cu rezultatele obţinute la analiza produşilor rezultaţi în diferite etape de descompunere, a unor metode ca: röntgenografie, spectroscopie I.R, R.M.N. etc.

BIBLIOGRAFIE

Bibliografie generală

1. Kékedy L., Analiză fizico-chimică, București, Ed.didactică și pedagogică, 1969.
2. x x x Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol. II. Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, 1970.
3. x x x Metode moderne de analiză, caiete litografiate (Metode electrochimice) Centrul de documentare al industriei petroliere și chimice, București, 1965.
4. Duca Al., - Chimie analitică generală (curs litografiat I.P.Iași), partea II-a, p.222-242 și p.365-466.
5. Duca Al., Antonescu I., Morci Gh., Chimie analitică cantitativă. Manual practic (litografiat)1973, vol.II, p.513-626.
6. Bănățeanu I., Călușaru A.,Slabu Z., Metode fizico-chimice de analiză, București, Ed. tehnică,1961.
7. Lealikov Iu., Metode fizico-chimice de analiză (traducere din limba rusă), ed.III-a, București, Ed.didactică și pedagogică, 1963.
8. Ewing G.W., Instrumental Methods of chemical Analysis, New Iork, Mc.Graw.Hill, 1954.
9. Babko A.K., Pilipenko A.T., Piatnițki I.V., Reabușko O.P., Fizico-himiceskie metodî analize, Moskva, 1968.

10. Strobel H.A., Les méthodes physiques en chimie. Etude systematique de l'analyse instrumentale, Masson Cie, Editeurs, Paris, 1962.

11. Willard H.H. Merrit L.L., Dean Z.A., Instrumental Methods of Analysis, Toronto, London, 1966.

12. Kovalenko P.K., Bogdasarev K., Fizico-himiceskie metodi analiza, Rostov, 1962.

13. Aleskovski V.B., i. dr., Fizico-himiceskie metodi analiza, Moskva, 1964.

14. Barkovskii V.E., i dr., Praktikum pc fizico-himiceskim metodam analiza, Moskva, 1963.

15. Berl W., Physical Methods in chemical Analysis, New York, 1966.

16. Welcher F.J., Standard Methods of chemical Analysis, vol. III A., Instrumental Methods, Ed.VI-a, Princeton Nostrand, 1960.

<u>**Bibliografie specială**</u>

1. Charlot G., Badoz- Lambling J., Trémillon B., Electrochemical Reactions. The electrochemical Methods of Analysis. Amsterdam, Elsevier, 1962.

2. Pungor E., Oscillometry and Conductometry, London, Pergamon Press, 1965.

3. Barthe M.-L, Hédin Chislaine, Chimie analytique, 1. Méthodes electrochimiques, Paris,1973.

4. Browing D.R., Méthodes electrochimique d'analyse, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1972.

5. Luca C., pH-ul și aplicațiile lui, Editura tehnică, București, 1973.

6. Bates R.G., Electrometric pH Determination, New York, Wiley, 1954.

7. Rechnitz G.A., Controlled Potential Analysis, Macmillan New York, 1963.

8. Millin V.P., Elektrograficeskii metod analiza, Saratov, Izd. Saratovsk.univ. 1966.

9. Heyrovsky J., Kuta J., Tratat de polarografie, București, Editura Academiei R.P.R. , 1959.

10. Kolthoff I.M., Lingane J.J., Polarography, Ed.II-a, New York, Interscience, 1952.

11. Perovici G., Introducere în polarografie, București, Ed. tehnică, 1956.

12. Vinogradova E.N., Gallai Z.A., Finogenova Z.M., Metodi polarograficeskovo i amperometriceskovo analiza. Moskva. Izd. Moskovsk, Univ, 1963.

13. Zuman P., Kolthoff I.M., Progress in Polarography, New York, Interscience, 1962.

14. Kriukova T.A., Siniakova S.I., Arefeva T.V., Polarograficeskii analiz. Moskva, Goshimidat, 1959.

15. Zuman P., Organic Polarographic Analysis, London, Pergamon Press, 1964.

16. Neeb R., Inverse Polarographie und Voltametrie, Weinheim, Verlag Chemie, 1969.

17. Stock J.T., Amperometric Titration, New York, Interscience, 1965.

18. Songhina O.A., Amperometriceskoe titrovanie, Moskva, Izd. Himii, 1967.

19. Milner G.W.C., Coulometry in Analytical chemistry, London, Pergamon, 1968.

20. Wendland W.W., Thermal Methods of Analysis, New York, Interscience, Publishers, Wiley, 1964.

21. Schultze Dietrich, Differential thermoanalyse, Berlin,1969.

22. Duval C., Inorganic, Thermogravimetrie Analyis,s,Ed.II-a, New York, Elsevier, 1963.

23. Paulik F., Paulik J., Termoanalizis, Budapest, 1963.

C U P R I N S

3. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZA